

ÜBER DIE HERSTELLUNG
VON VERNETZUNGSMEMBRANEN AUS POLYVINYL-
ALKOHOL UND POLYVINYLALKOHOLDERIVATEN

von

Hjalmar-Ernest Sauer

Erlangen, 1980

1981 № 147



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER DIE HERSTELLUNG VON VERNETZUNGSMEMBRANEN AUS POLYVINYL- ALKOHOL UND POLYVINYLALKOHOLDERIVATEN

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt
von
Hjalmar-Ernest Sauer

Erlangen, 1980



Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:

4.11.1980

Tag der Promotion:

19.12.1980

Dekan:

Prof. Dr. H. Niemann

Berichterstatter:

Prof. Dr. S. Peter

Prof. Dr. H. Hofmann

Herrn Professor Dr. S. Peter danke ich ganz besonders für die Anregungen zu dieser Arbeit, für seine stets bereitwillige Förderung und seinen Rat.

Frau E. Scheer und Frau P. Koch danke ich vor allem für ihre tatkräftige Mitarbeit bei den Experimenten. Mein Dank gilt auch Frau Piper aus dem Institut für Werkstoffwissenschaften III für die Anfertigung der REM-Aufnahmen. Den Herren R. Märkl, M. Lang und A. Schorr danke ich für die Hilfe beim Aufbauen und bei der Instandhaltung der Apparaturen.

Frau R. Eckstein danke ich für ihre Hilfe bei der Anfertigung der Zeichnungen und Fotografien. Ebenso danke ich allen Kollegen, die mir in dieser Zeit behilflich waren.

Erlangen, November 1980

Hjalmar-Ernest Sauer

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	1
1. EINLEITUNG	2
2. MEMBRANENTWICKLUNG UND PROZESSE	3
2.1. Historische Übersicht	3
2.2. Membrantrennprozesse - Anwendungen	5
2.3. Technische Anwendungen der Reversosmose	7
3. DIE MEMBRAN	9
3.1. Membrandefinition	9
3.2. Membranpermeation	9
3.3. Die osmotischen Eigenschaften von Lösungen. Der osmotische Druck	10
4. THERMODYNAMISCHE GRUNDLAGEN DER TRANSPORT- PHÄNOMENE AN MEMBRANEN	12
4.1. Die Nernst-Plancksche Flußgleichung	12
4.2. Anwendung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse	13
4.2.1. Die Anwendung der phänomenologischen Ansätze bei Membranprozessen in heterogenen Systemen	16
5. MEMBRANMODELLE	20
5.1. Das Porenmodell	21
5.2. Das Lösungs-Diffusionsmodell	22
6. MEMBRANMATERIALIEN	24
7. MEMBRANHERSTELLUNG	26
7.1. Asymmetrische Membranen	27
7.2. Verbundmembranen	29
7.3. Anschwemmmembranen	29
8. MEMBRANMODULE	30
9. ANWENDUNGSTECHNISCHE PROBLEME DER MEMBRANEN	32
10. BESCHREIBUNG DER VERWENDETEN POLYMERE	34
11. BESTIMMUNG DER MEMBRANLEISTUNG IN DER REVERSOSMOSE	39
11.1. Die Dreizellenapparatur	39
11.1.1. Aufbau und Funktionsweise der Apparatur	41
11.1.2. Aufbau der Testzelle	41

11.2.	Die Einzellenapparatur	42
11.3.	Analyse von Zulauf und Permeat	43
11.3.1.	Bestimmung der Konzentration der Kochsalzlösungen	43
11.3.2.	Bestimmung des Natriumphenolatgehaltes	44
11.3.3.	Bestimmung des Coffeingehaltes der Lösungen	44
11.3.4.	Konzentrationsmessung der Weinsäurelösungen	47
11.3.5.	Viskositätsmessung der Gießlösung	47
11.3.6.	Dichtemessung der Gießlösungen	49
11.3.7.	Messung der Membrandicke	49
11.3.8.	Wassergehaltsbestimmung der Membran	50
11.3.9.	Prüfung auf chemische Beständigkeit der Membranen	50
11.3.10.	Bestimmung der Schrumpfung	50
12.	HERSTELLUNG VON SCHLAUCHMEMBRANEN	52
12.1.	Die Herstellung asymmetrischer Celluloseacetat- membranen	55
13.	DIE APPARATUR ZUR BESCHICHTUNG VON GARNEN	63
14.	DIE UMLAUFAPPARATUR ZUM TESTEN DER SCHLAUCH- MEMBRANEN	70
14.1.	Berechnung der Reynoldszahlen	75
15.	TESTEN VON GEBÜNDELTEN HOHLFASERN IN DER UMLAUF- APPARATUR	81
15.1.	Testen der Hohlfaserbündel gegen Salzlösungen	83
15.2.	Testen der Hohlfaserbündel gegen die mit Calcium- sulfat gesättigte Brackwasserlösung	85
16.	CHEMISCHE UMSETZUNGEN AM POLYVINYLBALKOHOL	90
16.1.	Viskositätsmessungen an wässrigen PVA-Lösungen	96
16.2.	Die Vernetzung der Polyvinylalkoholmembranen mit Aldehyden	98
16.2.1.	Vernetzen von PVA-Filmen mit Formaldehyd im Reaktionsbad	99
16.2.2.	Vernetzung mit Hexamethylentetramin (HMTA)	108
16.2.3.	Die Umsetzung von PVA mit Acetaldehyd	110
16.2.4.	Membranen aus Polyvinylbutyral (PVB)	117
16.3.	Cyanäthylierung von Polyvinylalkohol	124
16.4.	Kondensation von PVA mit Harnstoffderivaten	125

16.4.1.	Die Trockenvernetzung	127
16.4.2.	Die Naßvernetzung	131
16.5.	Vernetzen des Polyvinylalkohols mit Chromverbindungen	134
16.5.1.	Vernetzung des PVA im Reaktionsbad mit Kaliumchromalaun	136
16.6.	Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin (Chlormethyloxiran)	137
16.6.1.	Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin und Vernetzung mit Äthylendiamin	139
16.6.2.	Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin und anschließender Vernetzung mit Di- und Tricarbonsäuren	141
16.6.3.	Vernetzen mit Formaldehyd	145
17.	RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE (REM)-AUFNAHMEN VON MEMBRANEN	148
18.	HERSTELLUNG VON VERBUNDMEMBRANEN	152
19.	REPRODUZIERBARKEIT DER MEMBRAN	160
	LITERATURVERZEICHNIS	162

ZUSAMMENFASSUNG

Der gegenwärtige Stand der Membrantechnologie, die für das Verständnis der Reversosmose notwendigen Begriffe und die thermodynamischen Grundlagen der Transportphänomene an Membranen werden anhand einer Literaturübersicht dargestellt. Die Grundlagen der Herstellung von semipermeablen Membranen werden am Beispiel von Membranen aus Celluloseacetat und insbesondere aus Polyvinylalkohol und seinen Derivaten beschrieben.

Im ersten Teil der Arbeit werden die Testmethoden für Membranen und die entsprechenden Apparaturen vorgestellt. Ausführlich wird die Herstellung der Celluloseacetatflachmembranen im Hinblick auf die Herstellung von Schlauchmembranen beschrieben. Zur Herstellung und zur Untersuchung der Schlauchmembranen in Experimenten der Reversosmose wurden zwei Apparaturen entwickelt und gebaut. In der Umlaufapparatur wurde das Verhalten von Schlauchmembranen und Hohlfasermembranen untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit werden verschiedene Methoden zur Vernetzung von Polyvinylalkohol-Filmen in Hinsicht auf ihre Verwendbarkeit bei der Herstellung von Membranen für die Reversosmose untersucht. Durch die Vernetzung gelingt es wasserunlösliche, chemisch widerstandsfähige Membranen aus PVA herzustellen.

Neben der Vernetzung mit Chromverbindungen führt auch die Vernetzung mit Formaldehyd und Epichlorhydrin zu brauchbaren Membranen.

Es können mit diesen Methoden Membranen erzeugt werden, die bei der Reversosmose gute Flüsse bei interessantem Rückhaltevermögen gegenüber Kochsalz, Natriumphenolat oder Coffein besitzen.

Weiterhin wurde versucht, mit Hilfe von Vernetzungsbädern mit Kaliumdichromat, Formaldehyd oder Glutardialdehyd Verbundmembranen herzustellen.

In Experimenten der Reversosmose konnte gezeigt werden, daß diese Art der Membranherstellung mit Polyvinylalkohol als Membranmaterial ein aussichtsreiches Verfahren sein könnte.

1. EINLEITUNG

In den vergangenen Jahrzehnten haben Trennverfahren mit Hilfe von Membranen eine immer größere Bedeutung erlangt. Sie sind auf das Trennen, Konzentrieren und Fraktionieren von organischen und anorganischen Substanzen aus wässrigen und nichtwässrigen Lösungen oder aus der Gasphase anwendbar. Die Membrantrennverfahren haben auf dem Gebiet der Aufkonzentrierung von Lösungen Eingang in die Praxis gefunden. Auf dem Gebiet der Herstellung keimfreien Wassers ist die Hitzesterilisation weitgehend verdrängt worden. Die Membrantrenntechnik hat einen relativ geringen spezifischen Energieverbrauch, ein Faktor, der zunehmend Gewicht erlangt und so die Beschäftigung mit dieser neuen Technik interessant macht. Die große Zahl an Veröffentlichungen läßt die Schlußfolgerung zu, daß die Membranseparation sowohl vom wissenschaftlichen als auch technischen Standpunkt als eine Trenntechnik der Zukunft betrachtet wird, mittels der viele Probleme eine technologisch elegante wirtschaftliche Anwendung erfahren werden. Die Trennung von Stoffgemischen mittels Membranverfahren beruht auf den unterschiedlichen Transportgeschwindigkeiten der Stoffe durch die Membran. Der Stoffdurchtritt durch die Membran erfolgt in Richtung des niedrigeren chemischen Potentials. Diesen zum Ausgleich der chemischen Potentiale (und dadurch zur Verdünnung der konzentrierteren Lösung) führenden Vorgang bezeichnet man als Osmose. Durch eine Druckerhöhung auf der Seite der konzentrierten Lösung ist es möglich, den Prozeß umzukehren und Lösungsmittel aus der konzentrierten Lösung abzutrennen. Da Membranen aus verschiedensten Materialien gefertigt sind und ganz unterschiedliche Trenneigenschaften aufweisen, ergeben sich viele Anwendungsgebiete für die Membranverfahren.

2. MEMBRANENTWICKLUNG UND PROZESSE

2.1. Historische Übersicht

Einen Überblick über die historische Entwicklung dieses Gebietes geben Schlögl /2/, Strathmann /51/, Manegold /103/, Kammermayer /99/, Sharples /44/ sowie Kesting /23/. Die Suche nach einer Erklärung für die biologischen Prozesse und deren Ablauf führten schon früh zur Beschäftigung mit Membranen. Seit mehr als zweihundert Jahren stehen Membranen im Blickpunkt wissenschaftlichen Interesses, da sie eine wichtige Rolle in allen pflanzlichen und tierischen Lebensprozessen spielen. Im 18. Jahrhundert berichtet der Abbé Nollet über seine Beobachtung, daß verschiedene Flüssigkeiten Diaphragmen (Schweineblase) mit verschiedenen Geschwindigkeiten zu passieren vermögen. Er scheint die Bezeichnung Osmose für dieses Phänomen geprägt zu haben /2/. In den fünfziger und sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts wurde eindeutig festgestellt, daß pflanzliche Protoplasmen gleichzeitig leicht durchlässig für Wasser und fast undurchlässig für zahlreiche gelöste Stoffe (Zucker, Salze, usw.) sein können /4/.

Es war naheliegend, die Natur zu kopieren und die mit geringem Energiebedarf ablaufenden Membranverfahren für technische Zwecke zu nutzen.

1867 beschreibt Traube die Niederschlagsmembranen aus kupferferrocyanid, die bei der Messung des osmotischen Druckes von Zuckerlösungen durch Pfeffer so große Bedeutung als "semipermeable" Membran erlangt hat /2/.

1855 wird das Prinzip der auswählenden oder selektiven Löslichkeit einer Membran von L'Hermite /101/ ausgesprochen, ein Prinzip, auf welches im Jahre 1890 Nernst erneut hinweist.

1887 hat van T'Hoff sein Grenzgesetz für den osmotischen Druck aufgestellt und an den experimentellen Daten von Pfeffer geprüft.

Die Veröffentlichungen der nächsten Jahrzehnte beziehen sich meist auf osmotische Messungen und Strukturaufklärung der Membranen. Es werden auch die ersten halbsynthetischen Membranen hergestellt. So wird eine gute Übersicht über die mikroskopische Strukturaufklärung der Membranen und über die ersten Membranentwicklungen aus Kollodium, Cellulose und Derivaten von Kesting /23/ gegeben.

Die erste Anwendung von Celluloseacetat als Membranmaterial und die ersten Beobachtungen der asymmetrischen Membranstruktur werden Brown (1917) zugeschrieben /23/. Bereits 1910 beschreibt Zsigmondy die Dialyse mit Membranen aus Pergament und Kollodium, sowie mit der Fischblase, um Kolloide zu reinigen /114/. In einem Artikel "Über feinporige Filter und neue Ultrafilter" /115/ beschäftigt sich Zsigmondy mit sehr schnell filtrierenden Membranfiltern aus Nitrocellulose, die nach dem Zsigmondy-Bachmann-Verfahren /116,117/ hergestellt wurden. Bei diesem Verfahren wird das Membranmaterial (Nitrocellulose) aus einem Lösungsmittelgemisch (z.B. Aceton und Eisessig) auf eine Platte gegossen und nach teilweisem oder vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels werden die Membranen in Wasser eingebracht. Zsigmondy und Bachmann beschäftigten sich jedoch nicht mit der Aufklärung der Membranstruktur, obwohl zumindest einige der Membranen, durch das Herstellungsverfahren bedingt, eine asymmetrische Struktur gehabt haben müssen.

An Membranen aus Nitrocellulose wurde der Transportprozeß durch die Membranen untersucht /98/. Erbe /102/ beschreibt als einer der ersten das Porenmodell. Etwa 1930 kamen Membranen aus Celluloseestern unter den geschützten Namen "Sartorius", "Millipore" und "Oxoid" in den Handel. Die untere Grenze der Undurchlässigkeit dieser Membranen lag im allgemeinen in der Größenordnung des Molekulargewichtes 10 000 /44/.

Im Jahre 1959 berichteten Reid und Breton /93/, daß Celluloseacetatmembranen für Wasser eine gute Permeabilität zeigen, Salze jedoch in beträchtlichem Maße zurückhalten.

1960 entdeckten Loeb und Sourirajan /94/ die asymmetrische Phaseninversionsmembran, die so hohe Permeationsstromdichten besaßen, die die Anwendung der Membrantechnik für praktische Trennaufgaben interessant erscheinen ließ. Dadurch wurden zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiet ausgelöst. Sie beschäftigten sich in erster Linie mit der Verbesserung der Leistung der Celluloseacetatmembranen und später mit der Anwendung der verschiedenen Polymere als Membranmaterial.

Wegen der Ähnlichkeit des Polyvinylalkohols (PVA) mit der Cellulose einerseits und der Fähigkeit zu zahlreichen Reaktionen andererseits befaßten sich eine Reihe von Untersuchungen mit der Herstellung von Membranen aus

Polyvinylalkohol und seinen Derivaten /69,84,100/. So wird die Herstellung von semipermeablen Membranen aus Polyvinylalkohol und wärmehärtenden Kunstharz kondensaten beschrieben /113/. Zu den ersten, die PVA dafür vorschlugen, gehörten Peter und Mitarbeiter /11-14/ Anfang der sechziger Jahre. In diesen Arbeiten wurden auch Fragen den Wassertransport durch semipermeable Membranen betreffend geklärt und ein Modell dafür vorgeschlagen, welches heute unter der Bezeichnung Lösungs-Diffusionsmodell diskutiert wird.

2.2. Membrantrennprozesse - Anwendungen

Ein Versuch der Klassifizierung der Membrantrennverfahren ist in der Tabelle 1 angegeben. Diese Einteilung hat weite Verbreitung gefunden /22,24,37,38/.

Prozeß	treibende Kraft
Dialyse	Konzentrationsgradient
Ultrafiltration	Druckgradient
Reversosmose (Hyperfiltration)	Druckgradient
Elektrodialyse	Elektro-Potentialgradient

Tabelle 1 Klassifizierung der Membranprozesse

Die Dialyse ist das älteste praktisch angewendete Membranverfahren. Bei der Dialyse wirken nur Konzentrationsdifferenzen. Die Trennung der Komponenten beruht auf der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit durch die Membran. Sie dient im wesentlichen zur Reinigung von Kolloiden und Makromolekülen. Dabei werden die niedrigmolekularen Bestandteile, sowohl organischer als auch anorganischer Natur abgetrennt. Die wichtigste Anwendung ist die künstliche Niere /15-22/. Bei der Elektrodialyse wirkt als treibende Kraft eine elektrische Potentialdifferenz. Als Membran werden Ionenaustauschermembranen verwendet. Die Elektrodialyse dient zum Entfernen von Ionen aus Lösungen. Die Entmineralisierung kann nicht beliebig weit fortgesetzt werden, weil die an Ionen stark verarmte Lösung

eine entsprechend geringe Leitfähigkeit besitzt und es zur Wasserzer-
setzung kommt.

Die Ultrafiltration und die Hyperfiltration sind, wie es der Name schon
sagt, eine Art Filtration im molekularen Bereich /38/. Bei der Revers-
osmose (RO) und der Ultrafiltration fließen die Volumenströme parallel
zur separierenden Membran; dabei vollzieht sich eine Aufteilung in zwei
Teilströme unterschiedlicher Konzentration. Im Idealfall befinden sich
die gelösten Teilchen im Konzentrat; das Permeat ist dann reines Lösungs-
mittel /39/. Entsprechend den Dimensionen der gelösten oder suspendierten
Teilchen ist eine Einteilung in Filtration, Feinfiltration (Mikrofiltration),
Ultrafiltration und Reversosmose (Umkehrosmose) möglich. Diese Unter-
teilung kann nicht streng vorgenommen werden, die Übergänge sind fließend
/22,28/. Dabei wird aufgrund der Größe der Partikel eine Einteilung vor-
genommen wie in der Abb. 1 angegeben:

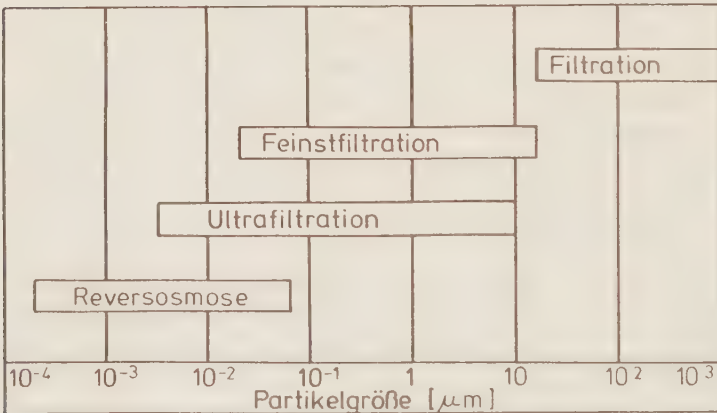


Abb. 1: Trennbereiche der Filtrationsverfahren /38/.

Bei der Reversosmose (Umkehrosmose) sind die abzutrennenden Teilchen
im allgemeinen sehr viel kleiner als bei der Ultrafiltration. Da die
Molmassen dieser Teilchen kleiner als 1000 sind, haben die Lösungen oft

einen großen osmotischen Druck, der von dem angewandten Druck erheblich übertroffen werden muß, um einen nennenswerten Permeatsirom zu erreichen. Die angewandten Drücke erreichen oft 50 bar, in manchen Fällen geht man bis 100 bar.

Bei der Ultrafiltration werden Teilchen abgetrennt, die Molmassen zwischen einigen Tausend und einigen Hunderttausend haben. Die Lösungen haben selbst bei größeren Konzentrationen praktisch keinen osmotischen Druck und können daher bei Drücken von einigen bar aufgearbeitet werden.

2.3. Technische Anwendungen der Reversosmose

Von den oben erwähnten Membranverfahren soll im folgenden die Reversosmose näher betrachtet werden. Die Literatur über die Anwendung der Reversosmose ist recht umfangreich. Es werden Anwendungen in fast allen industriellen Bereichen vorgeschlagen. Sie reichen von der Trennung von makromolekularen Lösungen im Laboratoriumsmaßstab bis zur Gewinnung von Trinkwasser aus See- und Brackwasser im industriellen Maßstab.

Die wichtigsten möglichen Anwendungen sind:

Die Rückgewinnung von niedermolekularen Stoffen (Lösungsmittel, Basen, Säuren, Salze) aus verdünnten Lösungen.

Gewinnung von Trinkwasser aus Meer- Fluß- und Brackwasser (5,6,118/.

Die Reinigung industrieller Abwässer der unterschiedlichsten Provenienz.

Reinigung und Gewinnung von Wertstoffen (Antibiotika, Vitamine, Proteine, usw.).

Konzentrierung von Lösungen in der Lebensmittelindustrie, wie z.B.

Konzentrieren von Milch und Molkereiprodukten, Kaffee-Extrakten oder der verschiedensten Fruchtsäfte /24,29/. So wird z.B. der Einsatz der Membrantechnik zur Spaltung von Öl-Wasser-Emulsionen /26/ in der Papier- und Zellstoffindustrie zur Verarbeitung von Abwässern /25/, zur Aufarbeitung von Galvanikabwässern /39/, zur Rückgewinnung von Schwermetallen /27,39,42/, zur Reinigung von fotografischen Abwässern /39/ vorgeschlagen.

Über die Aufarbeitung biologisch stark belasteter Abwässer, wie sie bei der Fleischverarbeitung anfallen, wird berichtet /35/.

Die Vielfalt der vorgeschlagenen Anwendungen soll darüber nicht hinwegtäuschen, daß bisher nur die Trinkwassergewinnung, die Herstellung von keimfreiem Wasser für medizinische Zwecke und die Fruchtsaftkonzentrierung in nennenswertem Umfang Eingang in die industrielle Praxis gefunden haben.

3. DIE MEMBRAN

Je nach der gestellten Aufgabe können zur Herstellung der Membranen die geeigneten Polymere ausgesucht werden. Änderungen der Herstellungsmethoden führen zu unterschiedlichen Membranstrukturen und Transportmechanismen. Im folgenden soll eine Membranklassifizierung erfolgen und die verschiedenen Membranmodelle diskutiert werden.

3.1. Membrandefinition

Membranen sind natürliche oder künstliche Gebilde, die fluide Phasen voneinander trennen. Sie unterscheiden sich von Phasengrenzflächen dadurch, daß sie aus anderen Materialien als die zu trennenden Phasen bestehen und endliche Ausdehnung haben. Ihnen ist aber wie den Phasengrenzflächen eigen, daß gelöste Stoffe von einer Phase in die andere hindurchtreten können.

Es gibt feste und flüssige Membranen. Im folgenden werden unter Membranen immer nur feste Membranen verstanden, die flüssigen Phasen voneinander trennen.

Von einem herkömmlichen Filter unterscheiden die Membranen sich dadurch, daß sie Stoffgemische nicht nur nach der Teilchengröße sortieren, sondern daß auch spezielle chemische oder physikalische Wechselwirkungen mit der Membran zur Trennung beitragen können. Ein weiterer Unterschied ist, daß bei der Reversosmose mit zunehmender Wasserentnahme der gleichfalls steigende osmotische Druck zu überwinden ist.

3.2. Membranpermeation

Der Vorgang an der Membran läßt sich vereinfacht durch folgende Schritte beschreiben:

- a) Antransport zur Membranoberfläche (Oberseite)
- b) Transport durch die Membran

c) Abtransport von der Membranoberfläche (Unterseite).

Von besonderem Interesse ist der Transport durch die Membran, da dieser Teilschritt der langsamste und deshalb bestimmend für die Leistung des angestrebten Trennprozesses ist.

3.3. Die osmotischen Eigenschaften von Lösungen. Der osmotische Druck

Bringt man die Lösung einer Substanz 2 in einem Lösungsmittel 1 über eine Membran, die undurchlässig für Stoff 2, jedoch durchlässig für Stoff 1 ist, in Kontakt mit dem reinen Lösungsmittel 1, so bleiben von den Gleichgewichtsbedingungen für ein einfaches heterogenes Gleichgewicht.

- 1) $T_1 = T_2$ (thermisches Gleichgewicht)
- 2) $P_1 = P_2$ (mechanisches Gleichgewicht)
- 3) $\mu_1^{(P_1)} = \mu_2^{(P_2)}$ (stoffliches Gleichgewicht)

die ersten beiden erhalten, während für die stoffliche Beziehung $\mu_1 \neq \mu_2$ gilt. (Für einen gegebenen Wert von T und P hat das Lösungsmittel in der Lösung ein niedrigeres chemisches Potential als das reine Lösungsmittel.) Es wird soviel reines Lösungsmittel durch die Membran diffundieren, bis sich eine Druckdifferenz aufbaut und sich osmotisches Gleichgewicht einstellt.

Beim osmotischen Gleichgewicht gilt:

$$T_1 = T_2 \quad P_1 \neq P_2 \quad \mu_1^{(P_1)} = \mu_1^{(P_1 + \pi)} \quad P_2 - P_1 = \pi$$

Das chemische Potential des reinen Lösungsmittels beim Druck P_1 sei

$$\mu_1^{(P_1)} = \mu_1^0(P_1)$$

und das des Lösungsmittels in der Lösung beim Druck P_2

$$\mu_1^{(P_2)} = \mu_1^0(P_2) + RT \ln a_1.$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt dann:

$$\mu^0_{1(P_1)} - \mu^0_{1(P_2)} = RT \ln a_1$$

Der Ausdruck auf der linken Seite ist aber

$$\int_{P_2=P_1+\pi}^{P_1} V_1^0 dp = V_1^0 (P_1 - P_2)$$

V_1^0 ist das Molvolumen des reinen Lösungsmittels und ändert sich wenig mit dem Druck und kann bei kleinen Konzentrationen mit dem Volumen V_1 der Lösung gleichgesetzt werden. Damit folgt:

$$-V_1\pi = RT \ln a_1 = RT [\ln x_1 + \ln \gamma_1] ;$$

Für $\gamma_1 = 1$ und $\ln x_1 = \ln (1 - x_2)$ gilt bei kleinem x_2 unter Berücksichtigung von

$$\ln (1 - x_2) \approx -x_2$$

$$-V_1\pi = -RT x_2$$

bzw.

$$\pi = \frac{RT}{V_1} x_2$$

Führt man für den Molenbruch x_2 den Ausdruck $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$ ein und vernachlässigt n_2 gegen n_1 , so ergibt sich

$$\pi V = n_2 RT \quad \text{mit } n_i = \text{Molzahl}$$

ein Grenzgesetz, das bereits Van't Hoff gefunden hatte.

4. THERMODYNAMISCHE GRUNDLAGEN DER TRANSPORTPHÄNOMENE AN MEMBRANEN

Bereits 1888 setzt sich Nernst mit der Diffusion auseinander und kommt zur Schlußfolgerung, daß es mehrere Kräfte gibt, die für eine Verschiebung der Ionen in ihrem Lösungsmittel verantwortlich sein können /107/. Er zählt auf:

- a) Kräfte elektrostatischen Ursprungs
- b) Kräfte, welche vom osmotischen Druck herrühren
- c) Gravitations- und Zentrifugalkräfte
- d) Para- und diamagnetische Kräfte
- e) Elektromagnetische Kräfte

Im folgenden soll unter "Transport" nicht nur die Mitnahme einer Teilchenart durch die Bewegung anderer Teilchen verstanden werden, sondern allgemein jede mehr oder weniger selbständige Wanderung von Teilchen unter dem Einfluß treibender Kräfte. Damit wird offensichtlich, daß der Stofftransport durch Diffusion nur eine von verschiedenen möglichen Ursachen der Membranpermeation ist /2/.

4.1. Die Nernst-Plancksche Flußgleichung

Die Bewegung von Ionen durch eine Membran unter dem gemeinsamen Einfluß elektrischer Felder und Konzentrationsgradienten führt zu einem typischen Problem der Elektrodifffusion. Die Analyse dieses Phänomens durch Max Planck (1890) führte zu der Nernst-Planck-Flußgleichung. Schlögl /2/ gibt eine um den Term $C_i V$ erweiterte Form dieser Gleichung an:

$$\phi_i = C_i V - D_i \left\{ \frac{dC_i}{dx} + Z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{d\bar{\varphi}}{dx} \right\} \quad (i = 1 \dots n - 1)$$

- mit: C_i = Konzentration aller Komponenten i des Porenmediums $[\text{mol/cm}^3]$
 $V = \frac{q}{A}$ = Volumenfluß durch die Flächeneinheit $[\text{cm/sec}]$
 D_i = Diffusionskoeffizient $[\text{cm}^2/\text{sec}]$
 ϕ_i = Teilchenfluß $[\text{mol/cm}^2 \text{ sec}]$
 $\bar{\varphi}$ = elektrisches Potential an der Stelle x innerhalb der Membran (Mittelwert über dem Membranquerschnitt). $[\text{Volt}]$
 Z_i = Wertigkeit

- F - Faradayzahl 96.487 [Amp·sec/mol]
 R - Gaskonstante 8,314 [Joule/Grad·mol]
 T - absolute Temperatur [°K]

Das Glied $C_i \cdot V$ beschreibt eine konvektive Mitführung des Stoffes i infolge einer resultierenden Strömung des Porenmediums in x -Richtung und gilt nur bei Porenmembranen. Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt eine Diffusion der Teilchensorte i infolge des Konzentrationsgefälles $\frac{dC_i}{dx}$. Der dritte Term beschreibt eine Überführung geladener Teilchen bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes. Wie Schlögl [2] zeigt, läßt sich diese Gleichung unter der Berücksichtigung anderer treibender Kräfte erweitern, z.B. mit einem Term, der die Abweichungen von der Idealität der Lösung und einem, der die Druckdiffusion berücksichtigt. Die Erweiterung dieser Gleichung beruht auf der Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse, auf die unter Punkt 4.2. eingegangen werden soll.

4.2. Anwendung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse (TIP)

Die Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse auf den Transport durch Membranen hat den Vorteil, daß sie an keine Modellvorstellung über den Transportmechanismus gebunden ist und trotzdem eine äußerst vollständige Beschreibung der Transportvorgänge erlaubt. Der Nachteil bei der Anwendung der T.I.P. ist, daß die molekularen Wechselwirkungen zwischen transportierten Teilchen und Membran, d.h. die physikalischen Ursachen, nicht berücksichtigt werden. Bei der Anwendung der Theorie wird so vorgegangen: Man stellt die Entropiebilanz auf, bestimmt Ströme und Kräfte derart, daß alle diese Größen unabhängig sind und beim Gleichgewicht verschwinden, formuliert die phänomenologischen Ansätze und wendet den Unsagerschen Reziprozitätssatz an. Die Berechnung der Entropieproduktion bei irreversiblen Prozessen ist der Ausgangspunkt bei der Beschreibung von Transportphänomenen.

Bei einer beliebigen Zustandsänderung des Systems sind für die Entropie des gesamten Systems folgende Aussagen gültig:

$$\Delta S = S_{II} - S_I = \Delta_a S + \Delta_i S$$

$\Delta_a S$ = Entropiezunahme aufgrund des Austausches mit der Außenwelt.

$\Delta_i S$ = Erzeugte Entropie im Innern des Systems.

Für $\Delta_a S = 0$ bei thermischer Isolierung des Systems gilt:

$\Delta_i S = 0$ (reversible Zustandsänderung)

$\Delta_i S > 0$ (irreversible Zustandsänderung)

$\Delta_i S < 0$ (unmögliche Zustandsänderung)

Nur irreversible Prozesse tragen zur Entropieerzeugung bei (z.B. chemische Reaktionen, Wärmeleitung, Diffusion). Der zweite Hauptsatz drückt die Tatsache aus, daß irreversible Prozesse eine Richtung der Zeit einführen. Die positive Zeitrichtung ist mit dem Anstieg der Entropie verbunden. Die Entropieproduktion $\frac{dS}{dt}$ muß bei jedem spontan ablaufenden Vorgang positiv sein und läßt sich als die Summe von Produkten aus Flüssen und treibenden Kräften beschreiben [2]:

$$T \cdot \frac{dS}{dt} = A \sum_i J_i \cdot X_i \quad (1)$$

J_i = Flüsse der verschiedenen beteiligten irreversiblen Prozesse (chemische Reaktion, Wärmestrom, Diffusion, etc.)

A = Membranfläche

X_i = verallgemeinerte Kräfte (Affinitäten, Temperaturgradienten, Gradienten der chemischen Potentiale etc.).

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind gleichzeitig für alle irreversiblen Prozesse die Bedingungen erfüllt:

$$J_i = 0 \text{ und } X_i = 0.$$

Es ist deshalb - wenigstens in Gleichgewichtsnähe - ganz natürlich, lineare homogene Beziehungen zwischen den Flüssen und den Kräften anzunehmen, (schließt automatisch die empirischen Gesetze, wie das Fouriersche Gesetz, das besagt, daß der Wärmestrom proportional dem Temperaturgradienten ist oder das Ficksche Gesetz der Diffusion, das besagt, daß der Diffusionsstrom proportional dem Konzentrationsgradienten ist, ein). Der Modellansatz in der Thermodynamik irreversibler

Prozesse (T.I.P.) verbindet die Prozeßresultate (thermodynamische Ströme) und die Prozeßursachen (thermodynamische Kräfte) bei Prozessen, die in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtes ablaufen. Der phänomenologische Modellansatz der Thermodynamik irreversibler Prozesse ist damit eine Ursache-Wirkungs-Relation, die durch phänomenologische Koeffizienten (auch Koeffizienten der partiellen Wirkung genannt) linearisiert wird [bei kleinen treibenden Kräften (in der Nähe des Gleichgewichtes) genügen die linearen Ansätze]. Man benützt dabei nach Onsager folgende Gleichungen als allgemeinsten Ausdruck einer linearen Abhängigkeit der Ströme

$$J_1, J_2 \dots J_n \text{ von den "Kräften" } X_1, X_2 \dots X_n$$

$$J_i = \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} X_j \quad (i = 1, 2 \dots n) \quad (2)$$

Die Größen α_{ij} ($i, j = 1, 2 \dots n$) sind die phänomenologischen Koeffizienten. Sie sind keine thermodynamischen Funktionen, sondern kinetische Größen, deren Bedeutung sich erst bei der Diskussion der jeweiligen speziellen Probleme ergibt. Sie können beliebige Funktionen der Zustandsvariablen (Temperatur, Druck, Zusammensetzung usw.) sein, hängen aber voraussetzungsgemäß nicht von den J_i und X_i ab [3]. Die Mehrzahl der Transporterscheinungen liegt vollständig im Gültigkeitsbereich von Gl. (2). Die lineare Thermodynamik irreversibler Prozesse wird von zwei wichtigen Ergebnissen beherrscht. Das erste wird durch die Onsagersche Reziprozitätsbeziehungen (1931) ausgedrückt, welche besagen, daß:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

Wenn der dem irreversiblen Prozeß i entsprechende Fluß J_i von der Kraft X_j des irreversiblen Prozesses j abhängt, dann hängt auch der Fluß J_j von der Kraft X_i ab und zwar tritt derselbe Koeffizient α_{ij} in beiden Fällen auf. Die Anzahl der n^2 Koeffizienten reduziert sich infolge der Symmetrielerationen von Onsager auf $\frac{n}{2}(n+1)$. Wird Gl. (2) in Gl. (1) eingesetzt, so erhält man die Entropieproduktion als quadratische Form in den Kräften. Die Forderung, daß diese Form wesentlich positiv ist, führt zu weiteren Bedingungen für die Koeffizienten. Wichtig sind hier nur:

$$\alpha_{ij} \geq 0, \alpha_{ii} \cdot \alpha_{jj} - \alpha_{ij}^2 \geq 0 \text{ (für alle } i \text{ und } j)$$

Gilt für eine bestimmte Teilchenart $\alpha_{ii} = 0$, so folgt aus der zweiten Bedingung, daß auch alle α_{ij} zu gleichem Index i verschwinden. Nach Gl. (2) verschwindet dann der Fluß dieser Teilchenart ganz - die Membran ist für die Komponente i impermeabel. Die Koeffizienten der Gl. (2) sind nicht von den Kräften abhängig - entsprechend der Forderung linearer Verknüpfung von Flüssen und Kräften. Wohl aber hängen sie von anderen Parametern des Systems ab, z.B. von Zusammensetzung, Druck und Temperatur einer Außenphase und von den Eigenschaften der Membran. Ein System ist nach Gl. (2) vollständig beschrieben, wenn alle Koeffizienten α_{ij} bekannt sind. Zur experimentellen Auswertung sind die Gleichungen (2) oft wenig geeignet. Der Messung gut zugängliche Größen sind meist bestimmte Linearkombinationen der Flüsse oder Kräfte /2/.

Die zweite wichtige Bedingung folgt aus dem Gesetz der minimalen Entropieerzeugung : Wenn die gegebenen Randbedingungen das System daran hindern, das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen, geht das System in den Zustand der geringsten Dissipation über (die Entropieerzeugung für einen gegebenen Wert X_j ist ein Minimum).

4.2.1. Die Anwendung der phänomenologischen Ansätze bei Membranprozessen in heterogenen Systemen (zwei Phasen)

Es sollen irreversible Vorgänge behandelt werden, die den Stoff-, Elektrizitäts-, und Wärmeaustausch zwischen zwei homogenen Phasen, getrennt durch eine Membran, betreffen. Dabei soll von anderen Effekten wie chemische Reaktionen, Magnetisierung, Grenzflächenerscheinungen abgesehen werden. Angenommen wird, daß der Temperatur-, Druck-, Konzentrations- und Potentialausgleich innerhalb jeder Phase sehr schnell (Rühren) stattfindet im Vergleich zu dem Ausgleich zwischen den Phasen. Dann bleiben die beiden Phasen auch während des Ablaufes der irreversiblen Prozesse homogen, d.h., Temperatur, Druck, Konzentrationen und die Potentiale ändern sich sprunghaft beim Überschreiten der Membran und sind im übrigen nur Funktionen der Zeit /3/.

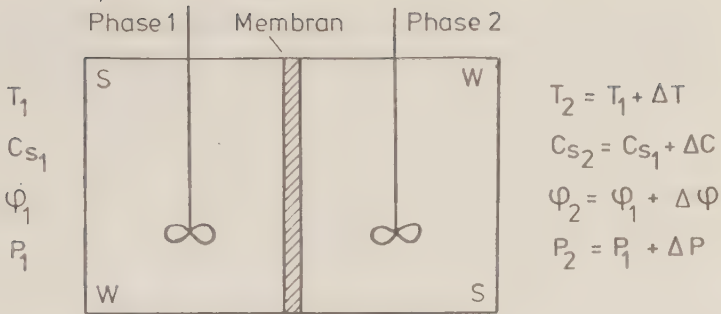


Abb. 2: Modell für Membranprozesse

Es wird ein einfaches System mit nur zwei Stoffen gewählt, z.B. eine verdünnte NaCl-Salzlösung. Vorausgesetzt wird eine vollständige Mischbarkeit der beiden Stoffe. Um das Problem zu vereinfachen und nur auf die Reversosmose respektive Ultrafiltration anzuwenden, soll das gewählte System als thermostatisiert angesehen werden, so daß kein merkliches Temperaturgefälle auftritt und $\Delta T = 0$ gesetzt wird. Desgleichen soll auch die el. Potentialdifferenz vernachlässigt werden $\Delta \varphi = 0$. Die Stellung der Symbole S(Salz) und W(Wasser) soll zeigen, daß in der Phase 1 die Salzkonzentration größer ist als in der Phase 2. Über die Membran soll nur gesagt werden, daß sowohl Wasser als auch das gelöste Salz durch die Membran transportiert wird. In diesem Fall treten ein spezifischer Wasserfluß ϕ_w [mol/cm²s] und ein spezifischer Salzfluß ϕ_s [mol/cm²s] durch die Membran auf, während die treibenden Kräfte eine Druckdifferenz (ΔP) und eine Konzentrationsdifferenz (ΔC), proportional der osmotischen Druckdifferenz, sind. Diese Einzelflüsse sind der direkten Messung nicht zugänglich, so daß zwei andere Flüsse eingeführt werden, nämlich die Volumenflußdichte q [cm/s] und die sogenannte "chemische Flußdichte" χ [cm/s] /2,60/, die mit dem Wasser- und Salzfluß wie folgt zusammenhängen:

$$q = V_w \phi_w + V_s \phi_s$$

$$\chi = \frac{\phi_s}{C_s} - \frac{\phi_w}{C_w}$$

V_w, V_s [cm³/mol] - partielles Molvolumen des Wassers bzw. Salzes.
Bei Anwendung der linearen Beziehungen der T.I.P. zum Beschreiben des Transportes durch die Membran kommt Schlögl /2/ auf folgende Gleichungen für die generalisierten Flüsse und konjugierten generalisierten Kräfte:

$$q = l_p \cdot \Delta P + l_{p\pi} \cdot \Delta \pi$$

$$\chi = l_{p\pi} \cdot \Delta P + l_{\pi\pi} \cdot \Delta \pi$$

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \text{Druckdifferenz [bar]}$$

$$\Delta \pi = \pi_1 - \pi_2 = \text{osmotische Druckdifferenz [bar]}$$

$$l_p = \text{mechanische Permeabilität der Membran [cm/s bar]}$$

$$l_{\pi\pi} = \text{osmotischer Koeffizient der Membran [cm/s bar]}$$

$$l_{\pi p} = l_{p\pi} = \text{Kopplungskoeffizient [cm/s bar]} \\ \text{[Onsagers Reziprozitätsbeziehung]}$$

Der Kopplungskoeffizient $l_{p\pi}$ ist ein Maß für die gegenseitige Beeinflussung zwischen dem Transport der gelösten Teilchen und dem Lösungsmittel. Die chemische Flußdichte χ , die ein Maß für die zeitliche Änderung der Salzkonzentration in den beiden Phasen (1) und (2) ist, wird definiert durch:

$$\chi = \frac{1}{A} \cdot \frac{V^1}{C_s} \cdot \frac{d C_{s1}}{dt} = - \frac{1}{A} \cdot \frac{V^2}{C_s} \cdot \frac{d C_{s2}}{dt}$$

$$A = \text{Membranfläche [cm}^2\text{]}$$

$$V^1 \text{ bzw. } V^2 = \text{Volumen der Phase 1 bzw. Phase 2 [cm}^3\text{]}$$

$$C_s = \text{mittlere Salzkonzentration} = \frac{1}{2} (C_{s1} + C_{s2}) \text{ [mol/cm}^3\text{]}$$

Führt man noch den Reflexionskoeffizienten σ nach Stavermann /105/ ein, welcher als $\sigma = \frac{-l_{p\pi}}{l_p}$ definiert ist, so erhält man die Gleichungen:

$$q = l_p \cdot (\Delta P - \sigma \Delta \pi)$$

$$\chi = -\sigma l_p \cdot \Delta P + l_{\pi\pi} \cdot \Delta \pi$$

Der Reflexionskoeffizient σ ist ein Maß für die Semipermeabilität der Membran. Ist $\sigma = 0$, so läßt die Membran Salz und Wasser ungehindert passieren, und zwar entspricht die Zusammensetzung der transportierten

Mischung dann der Zusammensetzung einer der Außenphasen. Ist dagegen $\sigma = 1$, so ist die Membran für das Salz impermeabel (semipermeable Membran). Der effektive osmotische Druck ist gleich $\sigma \Delta \pi$. Die Transportkoeffizienten hängen vom thermodynamischen Zustand des Systems ab, also vom Druck, der Temperatur und bei homogenen Membranen von der mittleren Salzkonzentration. Die Anwendung dieser Beziehungen scheitert daran, daß die Transportkoeffizienten (l_p , l_{π} , σ) für jedes Membransystem bestimmt werden müssen und nicht berechnet werden können. Mit der Bestimmung von Transportkoeffizienten befaßt sich z.B. Pusch /60/. Schlögl /2/ konnte als Erster zeigen, daß der Betrag und das Vorzeichen des Kopplungskoeffizienten ($l_{\pi p}$), der die Kopplung zwischen Volumen- und Salzfluß beschreibt, das Vorzeichen des Salzflusses relativ zur Membran bestimmt. Ist $l_{\pi p}$ negativ, so beobachtet man einen positiven Permeationseffekt, d.h. die Elektrolytkonzentration der transportierten Mischung ist kleiner als die in der Hochdruckphase (kongruenter Transport). Ist $l_{\pi p}$ positiv, so tritt ein negativer Permeationseffekt ein, d.h. die Elektrolytkonzentration in der transportierten Mischung ist größer als die in der Hochdruckphase (inkongruenter Transport). Bisher wurde vorausgesetzt, daß die durch mechanische Rührung der Außenphasen erzeugte Konvektion effektiv genug ist, um im Nichtgleichgewichtszustand des Systems die Zusammensetzung der Außenphase bis heran an die Phasengrenzen Membran/Außenphase homogen zu halten. Diese Voraussetzung ist nicht streng erfüllbar. Auch bei turbulenter Strömung haftet eine konvektionsfreie Flüssigkeitsschicht endlicher Dicke an den Membrangrenzflächen (Prandtl-Schicht). In dieser Schicht kommt es gegenüber der Zusammensetzung der Außenphasen zu Konzentrationsverschiebungen (Nernstsche Diffusionsschicht), da die Zusammensetzung der durch die Membran transportierten Mischung im allgemeinen von der der Außenphasen verschieden ist. Dieses Phänomen, das man Konzentrationspolarisation nennt, kann die Membranpermeation in mehrfacher Hinsicht beeinflussen und wird in einem anderen Kapitel behandelt.

5. MEMBRANMODELLE

In der bisherigen Diskussion spielte die Membran nur die Rolle einer Barriere, die zwei flüssige Phasen unterschiedlicher Potentiale trennt und je nach Bedarf mehr oder weniger durchlässig für eine oder mehrere Teilchenarten ist. Auf welche Weise die Transportvorgänge durch die Membran und die Selektivität der Membran gegenüber diesen Spezies zu erklären sind, darüber gibt die Thermodynamik irreversibler Prozesse keine Auskunft. Unter bewußtem Verzicht auf Feinheiten wird die reale Membran durch ein fiktives Modell, das nur die typischen Eigenschaften der Membran wiedergibt, ersetzt. Die Bewegungsgleichungen für die einzelnen Komponenten reduziert man radikal auf möglichst einfache Ansätze; Kopplungseffekte der einzelnen Teilchenflüsse sollen vernachlässigt werden. So gelingt es, den Teilchentransport durch Differentialgleichungen zu beschreiben, die eine explizite Lösung gestatten /2/. Zahlreiche Autoren beschäftigen sich mit Membranmodellen. Es ist schwierig, die verschiedenen Theorien gegeneinander abzuwägen, da sie bezüglich der wesentlichen Transporteigenschaften alle zu ähnlichen Aussagen führen. Einen guten Überblick über die wichtigsten Modelle geben Pusch /60/, und Woermann /109/. Außerdem wird in vielen Veröffentlichungen das Problem des Membranmodells behandelt /1,2,8,10,15,37, 43/. Es gibt verschiedene Theorien über den Mechanismus der Membranpermeation bei der Reversosmose, die dann zu unterschiedlichen Membranmodellen führen. So glauben Reid und Breton /93/, daß die Semi-permeabilität der Membranen auf einer Wechselwirkung der Spezies mit der Membran beruhen. Dadurch beherrschen zwei Arten des Stofftransportes den Fluß: a) Die Ionen und Moleküle, welche mit der Membran Wasserstoffbrücken bilden können, werden durch Diffusion mit Brückenbildung und Lösen derselben durch die Membran transportiert. b) Diejenigen Stoffpartikel, die diese Brückenbindungen nicht eingehen können, werden nur durch Diffusion in den freien Zwischenräumen transportiert. Nach dieser Vorstellung sind diese freien Zwischenräume wie Lecks anzusehen, die es zu vermeiden gilt, um das Ergebnis zu verbessern. Sourirajan /1/ stellt folgende Hypothese für den Stofftransport durch eine Membran auf: Die Trennung der Teilchen bei der Reversosmose ist das Ergebnis eines Grenzflächenphänomens beim Transport des Fluids unter

Druck durch die Poren (Kapillaren). Eine negative Adsorption des Gelösten an der Grenzfläche Lösung/Membran wird angenommen. Dies führt zu einer sehr dünnen Schicht von reinem Wasser an der Membranoberfläche. Wenn der Durchmesser der Poren in der Membran weniger als zweimal kleiner ist als die Schichtdicken des reinen Wassers, dann kann nur das Wasser seinen Weg durch die Poren und durch die Membran finden. Für das Gelöste ist der Weg gesperrt /84/. Banks und Sharples /82/ sind der Auffassung, daß der Transportmechanismus durch eine porenfreie Schicht an der Membranoberfläche einem diffusen Transport entspricht. Peter und Mitarbeiter /11 - 14/ kommen aufgrund von Untersuchungen an Membranen aus Polyvinylalkohol zu dem Ergebnis, daß die semipermeable PVA-Membran als aus einer Netzstruktur des Polyvinylalkohols bestehend, aufzufassen ist, wobei die Maschen der Netzstruktur durch die Solvathüllen der Molekülketten ausgefüllt sind. Der Transport des Wassers durch die Membran erfolgt in der Weise, daß auf der einen Seite Wasser aus der Solvathülle in die Lösung übertritt, während von der Seite des reinen Wassers her der Verlust wieder aufgefüllt wird. Für den Transport des Wassers durch die PVA-Membran wurde eine Aktivierungsenergie von $6,0 \pm 0,2$ kcal/mol gefunden. Dieser Wert für die Aktivierungsenergie des Wassertransportes durch die Membran entspricht der Energie für die Wasserstoffbrückenbindung zu Sauerstoff. Dieser Befund stützt die Auffassung, daß die Filme aus Polyvinylalkohol als reine Löslichkeitsmembran wirken /112/. Über den Transportmechanismus durch die Membran gibt es demnach zwei Vorstellungen: das Porenmodell und das Lösungs-Diffusionsmodell.

5.1. Das Porenmodell /8,10,22,38,45,60,104/

Nach dieser Modellvorstellung ist die Membran ein poröses Gebilde, bei welchem die Trennung der Teilchen auf einer Art Filterwirkung beruht. Dabei wird je nach Porengröße zwischen weitporigen Membranen /2, 104/, und feinporigen Membranen /2, 109/ unterschieden, wobei die Form der Poren auch noch eine Rolle spielt. Die Transporteigenschaften der Membran werden durch die Angabe des Porendurchmessers (die Pore hat meist die Form einer Kapillare) oder einer Verteilungsfunktion der Porendurchmesser beschrieben. Teilchensorten, deren Durchmesser größer ist als der der Poren, können die Membranen nicht passieren, während

kleinere Partikel entsprechend der Porengrößenverteilung passieren können. Der Porendurchmesser beträgt zwischen 20 und 2.000 Å /45/. Als Kriterium für eine Porenmembran kann gelten, daß die Trennung nach Art eines Siebes erfolgt und der Volumenstrom durch das Hagen-Poiseuillesche Gesetz beschrieben wird:

$$J_i = \frac{r^2 \cdot \epsilon}{8 \eta \Delta x} (\Delta P - \Delta \pi) \quad [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}]$$

$$\text{und } J = J_s + J_w \quad \text{oder} \quad J = K (\Delta P - \Delta \pi)$$

mit: r - Porenradius [cm]

ϵ - Porosität der Membran (offener Flächenanteil der Membran)
[% cm²/cm²]

η - dynamische Viskosität [Pa.s]

ΔP - transmembrane Druckdifferenz [Pa]

$\Delta \pi$ - osmotische Druckdifferenz [Pa]

Δx - Länge der Kapillare (Dicke der Membran) [cm]

J_s - Salzfluß [cm³/cm².s]

J_w - Wasserfluß [cm³/cm².s]

Im allgemeinen möchte man mit einer Membran eine möglichst hohe Permeationsstromdichte [cm³/cm².s] und eine gute Selektivität erzielen. Bei der Ultrafiltration und der umgekehrten Osmose wird die Permeationsstromdichte im wesentlichen durch den hydrostatischen Druck und durch die Dicke der Membran bestimmt, während die Selektivität durch den Porenradius gegeben ist. Es ist offensichtlich, daß bei einer zu großen Breite der Porenradienverteilung die Selektivität leidet.

5.2. Das Lösungs-Diffusionsmodell /10,29,38,45,52,60/

Dieses Modell setzt voraus, daß die Membran keine Poren besitzt (Konzept der perfekten Membran - Lonsdale). Die Trennung der Spezies beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit von Wasser und dem Gelösten in

der Membran und auf den unterschiedlichen Diffusionsraten durch die Membran. Angenommen wird dabei, daß keine Flußkoppelung zwischen dem Transport der einzelnen Spezies erfolgt.

Bei diesem diffusionskontrollierten Membranmodell erfolgt das Lösen der Spezies in der Membran aufgrund eines Gleichgewichtes zwischen der Schicht, die der Membran benachbart ist und der Membran, und dem Transport aufgrund molekularer Diffusion unter dem Einfluß eines Gefälles im chemischen Potential. Die Transportgeschwindigkeit ist abhängig von der Aktivierungsenergie, die für den Platzwechsel der Partikel notwendig ist /45/. Nach Merten /52/ sind folgende Gleichungen geeignet, den Wassertransport und Salztransport durch die Membran zu beschreiben:

$$J_1 = \frac{D_1 C_1 V_1 (\Delta P - \Delta \pi)}{RT \Delta x} \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad \text{Wasserfluß}$$

$$J_2 = D_2 K \cdot \frac{\Delta C_2}{\Delta x} \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad \text{Salzfluß}$$

- D_1 - Diffusionskoeffizient des Wassers in der Membran $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$
- D_2 - Diffusionskoeffizient des Salzes in der Membran $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$
- C_1 - Konzentration des Wassers in der Membran $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$
- ΔC_2 - Konzentrationsdifferenz des Salzes zwischen den beiden Membranseiten $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$
- Δx - effektive Membrandicke $\left[\text{cm} \right]$
- V_1 - partielles molares Volumen des Wassers in der Membran $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$
- ΔP - transmembrane Druckdifferenz $\left[\text{atm} \right]$
- $\Delta \pi$ - osmotische Druckdifferenz $\left[\text{atm} \right]$
- R - Gaskonstante $\left[\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{mol}^\circ \text{K}} \right]$
- T - absolute Temperatur in $\left[^\circ \text{K} \right]$
- K - Verteilungskoeffizient des Salzes zwischen Lösung und Membran

Das Produkt $D_1 \cdot C_1$ - wird Wasserpermeabilität genannt $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}} \right]$

Das Produkt $D_2 \cdot K$ - wird Salzpermeabilität genannt $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$

Wird mit $A = \frac{D_1 \cdot C_1 \cdot V_1}{RT \Delta x} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}} \right]$ die Membrankonstante für

die Wasserpermeation bezeichnet und mit

$$B = \frac{D_2 \cdot K}{\Delta x} \cdot \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right] \quad \text{die Membrankonstante für die Salzpermeation,}$$

so erhält man:

$$J_1 = A (\Delta P - \Delta \pi)$$

$$J_2 = B \cdot \Delta C_2$$

Für das Lösungs-Diffusions-Membranmodell läßt sich folgern, daß bei guten oder dichten Membranen Elektrolyte gut zurückgehalten werden sollten, da sie ja lediglich über einen Lösungsvermittler - die Hydrathülle - in der Membranphase gelöst werden können. Bei niedermolekularen organischen Substanzen, die direkt in der Membranphase gelöst werden und somit leichter zu diffundieren vermögen, passiert die Substanz in extremen Fällen die Membran so schnell wie Wasser. Diffundiert die gelöste Substanz schneller durch die Membran, spricht man von einem negativen Rückhalt [38]. Beiden Modellen ist gemeinsam, daß die Permeationsstromdichte umgekehrt proportional zur Membrandicke ist, so daß eine erste Forderung an die Membranherstellung ist, so dünne Membranen wie nur möglich herzustellen, ohne daß die Stabilität und die Haltbarkeit der Membranen darunter leiden. Bei der Herstellung der Membranen zeigt sich auch, daß ein- und dasselbe Ausgangsmaterial zu wirkungsvollen Membranen aber auch zu undurchdringlichen Folien führen kann. Auf diese beiden Aspekte, verwendete Materialien für die Membrankonfektionierung als auch auf die bekanntesten Herstellungsmethoden soll in den nächsten Kapiteln eingegangen werden.

6. MEMBRANMATERIALIEN /1,7,22,23,26,38,39,47,58/

Nach der Entdeckung der Eignung von Cellulose 2,5-Acetat (freie Hydroxylgruppen) als Membranmaterial hat es nicht an Versuchen gefehlt, dieses Material durch geeignete Polymere mit hydrophilen Gruppen (vorwiegend Polysaccharide und Abkömmlinge) zu ersetzen. Bei den Versuchen mit Celluloseacetat ergab sich, daß im allgemeinen mit zunehmenden Acetylgehalt der Rückhalt für Salze zu bzw. - die Wasserpermeabilität abnimmt.

Dies zeigt, daß die Hydrophilie des Polymers für die Permeationseigenschaften einer Membran in bezug auf den Wassertransport maßgebend ist. Da aber die Suche nach neuen Membranmaterialien weitgehendst einem empirischen Tasten gleicht, ist die Zahl der vorgeschlagenen Materialien sehr groß. Als ein Kriterium für die Polymerauswahl für die Membranherstellung werden die Struktur, die Wasseraufnahme und vor allem die Filmbildungseigenschaften des Polymers herangezogen.

Die Nachteile der Celluloseacetate, wie die Hydrolyseempfindlichkeit bei niedrigem und hohem pH-Wert, die durch Temperatureinfluß noch größer wird, ungenügende Resistenz gegen mikrobiellen Befall, führte zu verstärktem Suchen nach geeigneten, stabileren Polymeren. Als Membranmaterialien für die Reversosmose wurde eine große Zahl von Polymeren vorgeschlagen, z.B.

Polyvinylchlorid	Polycarbonat
Polystyrol	Cellulosederivate
Polyamide	Polyvinylalkohol
Polyimide	Polyphenylenoxide
Polysulfone	Polyvinylpyrrolidon

Desgleichen wurden Blockpolymerisate und Copolymerisate eingesetzt. Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, Polymere nachträglich zu vernetzen oder chemisch zu modifizieren, um hydrophile Gruppen einzubauen. Von den untersuchten Polymeren haben sich die Polyamide und Polyimide als geeignet erwiesen /58/. Der Zusatz von Quellungsmitteln, von Salzen, der Einsatz von Lösungsmittelgemischen, erweitert die Palette der möglichen Membrangießlösungen beträchtlich. Auch anorganische Materialien wie Glas wurden vorgeschlagen /36/. Im allgemeinen ergeben diese Materialien zwar wesentlich stabilere Membranen als das Celluloseacetat, jedoch wird die Leistungsfähigkeit der Celluloseacetatmembranen nicht ganz erreicht. Ein großer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz von Polyvinylalkohol und seinen Derivaten als Membranmaterial, da dieses Material durch seine Ähnlichkeit mit der Cellulose (die hydrophilen Gruppen betreffend), interessant erscheint.

7. MEMBRANHERSTELLUNG /1,7,8,22,34,37,38,47/

Bei der Membranherstellung werden Polymere oder Polymerlösungen ähnlich wie in der Kunststofftechnik, bei der Herstellung von Folien und Filmen, verarbeitet. So lassen sich Membranen durch gießen, ziehen, blasen, extrudieren und kalandrieren herstellen. Bedingt durch die Herstellungsweise lassen sich homogene und asymmetrische Membranen herstellen. Unter einer homogenen Membran (Membran mit homogener oder symmetrischer Struktur) versteht man eine Membran deren Querschnitt keine Dichteunterschiede erkennen läßt. Die asymmetrische Membran hingegen zeichnet sich dadurch aus, daß sie an der Oberfläche eine dünne Schicht sehr dichter Struktur hat, die von einer dickeren Stützschrift lockerer Struktur getragen wird. Die gängigste Methode bei der Membranherstellung ist folgende: Eine Polymerlösung in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch wird hergestellt, daraus ein Film gegossen und anschließend das Lösungsmittel verdampft. Dabei spielt die Auswahl geeigneter Lösungsmittel, die Viskosität der Gießlösung, die Gießlösungstemperatur, die verschiedenen Zusätze wie Salze (Porenbildner), Quellmittel, durch die die Wasserverteilung in der Membran beeinflusst wird, eine wichtige Rolle. Beim Verdampfen des Lösungsmittels kommen noch die Raumbedingungen - Temperatur, relative Luftfeuchte, Luftgeschwindigkeit, Konzentration des Lösungsmittels in der Luft - hinzu, alles Faktoren, die auf die Verdunstungsgeschwindigkeit aus der Membranoberfläche und damit auf die Membraneigenschaften einen Einfluß haben. Bei dieser Methode wird nach einer gewissen Verdunstungszeit der entstandene Film in Wasser gefällt.

Einen allgemeinen Überblick über die Herstellungsmöglichkeiten von Membranen geben Sourirajan /1/, Staude /7/ und Strathmann /22,51/.

Nachstehend sei die Aufstellung nach Strathmann wiedergegeben.

Membranart	Herstellung
Sinterplatten oder Folien	Pressen und Sintern von feinkörnigem Pulver
Verstreckte Polymerfilme	Verstrecken teilkristalliner Folien
Geätzte Polymerfilme	Bestrahlung und Säureätzung von Polymerfilmen
Homogene Folien	Extrudieren von homogenen Folien
Symmetrische mikroporöse Strukturen	Fällung einer Polymerlösung
Asymmetrische, mikroporöse Strukturen	Fällung einer Polymerlösung

Tabelle 2 Die wichtigsten Herstellungsmethoden für Membranen

Die Permeabilität einer Membran wird um so besser, je geringer die effektive Membrandicke ist. Das Bestreben, die effektive Membrandicke zu verringern, ist daher allen Herstellungsmethoden gemeinsam. Es führte zu speziellen Membrantypen:

- 7.1. Asymmetrische Membranen
- 7.2. Verbundmembranen (composite membranes)
- 7.3. Anschwemmmembranen (dynamically formed membranes).

7.1. Asymmetrische Membranen (Membranen vom Loeb-Sourirajan-Typ)

Die heute wichtigste Membran für die Ultrafiltration und Reversosmose ist die asymmetrische Membran, die aus einer sehr dünnen aktiven Schicht ($0,2 - 2 \mu\text{m}$) und einem grobporösen Tragegerüst besteht ($100-200 \mu\text{m}$) [Abb.3]. Die asymmetrische Membran kann sowohl als Poren- als auch als Lösungs-Diffusionsmembran vorliegen. Die asymmetrischen Membranen werden im allgemeinen nach der Phaseninversionsmethode hergestellt. Diese Methode ist etwas aufwendig und setzt sich aus fol-

genden Schritten zusammen:

- 1) Gießen des Membranfilmes.
- 2) Teilweises Verdampfen des Lösungsmittels an der Grenzschicht Membran - Luft und Ausbildung einer dünnen dichteren Schicht.
- 3) Fällung und Koagulieren des Membranfilmes in einem anderen Lösungsmittel, das kein Löser für das gewählte Polymer ist. Dabei Ausbildung der schwammartigen, porösen Trägerschicht und Entfernen des Lösungsmittels.
- 4) Je nach Bedarf schließt sich noch ein Tempervorgang an, der zu einer Schrumpfung der Membran und damit zu einer noch dichteren Oberschicht führt, was ein Erhöhen des Rückhaltes zur Folge hat.

Dieses allgemeine Herstellungsschema kann natürlich von Polymer zu Polymer abgeändert und den jeweiligen Verhältnissen angepaßt werden. Eine ausführliche Zusammenfassung und Darstellung dieser Technik geben Sourirajan /1/, Staude /7/ und Strathmann /22/.

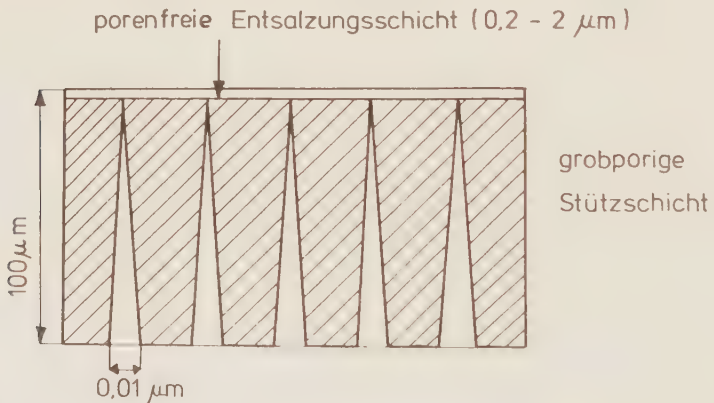


Abb. 3: Schematische Darstellung der asymmetrischen Membran

Diese Art von Membranen werden zur Unterscheidung von den Verbundmembranen auch integral-asymmetrische Membranen genannt /8/.

7.2. Verbundmembranen (composite membranes, zusammengesetzt - asymmetrische Membranen)

Diese Herstellungstechnik wurde gleichzeitig bei Gulf General Atomic /53/ und bei dem North Star Research und Development Institute /54/ entwickelt. Das Konzept beruht auf der Herstellung von ultradünnen Membranen aus verdünnten Lösungen und Aufbringen derselben auf einem porösen Trägermaterial. In einer Abänderung dieses Verfahrens wird die Gießlösung direkt auf die Stützschrift aufgebracht.

7.3. Anschwemmmembranen (dynamically formed membranes)

Die Entwicklung dieses Verfahrens bei dem Oak Ridge National Laboratory beruht auf einer Beobachtung von Marcinkowsky /55/. Er entdeckte, daß sich bei der Zirkulation einer 100 ppm Thallium(IV)-chlorid enthaltenden Kochsalzlösung über eine poröse Silber-Fritte eine salzrückhaltende Schicht bildet. Seit dieser Zeit werden Anschwemm-Membranen durch Zusatz bestimmter Substanzen zu der Trennlösung hergestellt. Die verwendeten Polymersubstanzen enthalten meistens negativ oder positiv geladene Gruppen oder auch beide nebeneinander. Neutrale Substanzen sollen gegenüber Ionenlösungen weniger wirksam sein /34/.

8. MEMBRANMODULE (Membransysteme) /1,7,9,10,22,34,39,51/

Die industrielle Anwendung von Membranen führt zu neuen Fragestellungen. Außer den Membrankosten und der Membrancharakteristik (Permeationsstromdichte und Rückhaltevermögen) ist besonders das Langzeitverhalten (Lebensdauer der Membran) und die Packungsdichte $\left[\frac{\text{m}^2 \text{ Membranfläche}}{\text{m}^3 \text{ Apparatur}} \right]$ für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wichtig. Das Bemühen um eine günstige Packungsdichte führte zu der Entwicklung der sogenannten Module, die die Grundeinheiten in der industriellen Membrantechnologie bilden. Die Membranen werden als Flachmembranen oder als röhrenförmige, schlauchartige Membranen hergestellt. Bei den Flachmembranen werden folgende Anwendungstechniken bevorzugt:

- 1) Plattenmodul - Die Membranen werden, wie in der Filtrationstechnik in Platten oder Rahmen gespannt. Je nach Bauweise werden Packungsdichten von $100 - 400 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$ erzielt /10/. Sein wesentlicher Vorteil besteht in der Austauschbarkeit der Membranen.
- 2) Wickelmodul (Spiral-Modul) - Zwei Flachmembranen, durch ein hochporöses Material getrennt, werden aufeinandergelegt. Auf die Membranen wird ein Gitter (Abstandshalter zwischen den Membranen) aufgebracht. Die Membrananordnung wird aufgerollt, abgedichtet und in ein Druckrohr eingebracht. Dem Vorteil der größeren Packungsgröße $\left[> 900 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \right]$ im Vergleich zum Plattenmodul, steht der Nachteil gegenüber, daß keine mechanische Reinigung möglich ist.

Von den rohrartigen Membranen lassen sich zwei Systeme ableiten:

- 3) Rohrmodul - das gelochte Einzelrohr, welches innen oder außen mit einer Membran beaufschlagt ist, wird hintereinander oder im Rohrbündel nach Art der Wärmetauscher angeordnet. Der kleinen Packungsdichte ($\sim 60 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$) steht als Vorteil die guten Strömungsverhältnisse in den Rohren, die Verschmutzungen der Membranoberfläche verhindern, gegenüber.

- 4) Hohlfaserm modul (hollow fibers module) - besteht aus dünnen, hohlen Membranen (Innendurchmesser 30 - 40 μm , Außendurchmesser 70 - 100 μm), die aufgrund der kleinen Abmessungen kein Stützgewebe benötigen. Die Fasern werden gebündelt in ein Druckrohr eingebracht. Man erzielt Packungsdichten von bis zu 20.000 m^2/m^3 /10/.

Der Vergleich der verschiedenen Module zeigt, daß weder die Membrancharakteristik noch die Packungsdichte allein genügend aussagt. Vielmehr muß die Modulkapazität [m^3 Permeat/ m^3 Modul.Tag] und das Rückhaltevermögen herangezogen werden. Die Modulkapazität ist das Produkt aus Permeationsstromdichte und Packungsdichte:

Modulkapazität = Permeationsstromdichte x Packungsdichte

$$\frac{\text{m}^3 \text{ Permeat}}{\text{m}^3 \text{ Modul} \cdot \text{Tag}} = \frac{\text{m}^3 \text{ Permeat}}{\text{m}^2 \text{ Fläche} \cdot \text{Tag}} \times \frac{\text{m}^2 \text{ Fläche}}{\text{m}^3 \text{ Modul}}$$

9. ANWENDUNGSTECHNISCHE PROBLEME DER MEMBRANEN /1,7,22,30,39,43,46,49,50,51/

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde meist von idealisierten Vorstellungen ausgegangen. In der Praxis kommen weitere Umstände hinzu, die die Leistungen der Membranen beeinträchtigen können. Diese sind:

1. Konzentrationspolarisation
2. Verdichtung der Membran durch Druck (compaction)
3. Membranblockierung durch Ablagerung (Fouling and Scaling)
4. Abbau der Membran durch chemischen und biologischen Angriff
(verstärkt teilweise durch eine Temperaturerhöhung) /39/

1. Die Konzentrationspolarisation

Die Konzentrationspolarisation kommt dadurch zustande, daß bei der Membranpermeation das Lösungsmittel vorzugsweise durch die Membran permeiert und die gelösten Teilchen größtenteils zurückgehalten werden. Sie reichern sich an der Membranoberfläche an und diffundieren ihrem Konzentrationsgefälle folgend in die Lösung zurück. Im stationären Zustand stellt sich ein Konzentrationsprofil ein, welches dazu führt, daß der osmotische Druck an der Membranoberfläche größer ist, als in der Lösung und die Leistung der Membran geschmälert wird. Die Konzentrationspolarisation kann durch strömungstechnische Maßnahmen wie Rühren, turbulente Strömung oder laminare Strömung in engen Kanälen, die dazu führen, daß die Konzentrationsgrenzschicht so gering wie möglich gehalten wird, vermindert werden /30,46/.

2. Verdichtung der Membran durch Druck (compaction)

Des öfteren wird die Ultrafiltration und vor allem die Reversosmose bei höheren Drücken (50 - 100 bar) betrieben. Dies kann dazu führen, daß die Membranen zusammengepreßt werden, was zu einer Verminderung der Permeabilität führt.

3. Membranblockierung durch Ablagerung (fouling)

Enthält die zu behandelnde Lösung Stoffe, wie z.B. Eisenhydroxide, organische Kolloide, Öl usw., die zu Ablagerungen auf der Membranober-

fließen können, so kann sich eine fettstoffreiche Schicht auf der Membran absetzen. Diese Schicht führt zu einem Abfall der Permeationsstromdichten. Auch Ausfällungen (Scaling), die durch die Konzentrationspolarisation hervorgerufen werden, können auftreten. Es kann daher zur Ausfällung einer Salzschicht kommen, die die Permeabilität der ursprünglichen Membran verkleinert und zu ihrer Unbrauchbarkeit führt.

4. Abbau der Membran durch chemischen oder biologischen Angriff

Die in der Lösung enthaltenen Substanzen können zu einem chemischen Abbau der Membran führen. Je nach Unempfindlichkeit des Membranmaterials müssen bestimmte pH-Werte und Temperaturen eingehalten werden. Auch muß oft ein Austrocknen der Membran verhindert werden. Darüber hinaus ist bei Phaseninversionsmembranen, besonders bei der Behandlung von Abwässern, mit der Anwesenheit von Lösungsmitteln zu rechnen, die die Membran durch Lösungsvorgänge zerstören. Für die Behandlung von Abwässern ist man daher bemüht, nach vernetzten Membranen, die lösungsmittelbeständig sind, zu suchen. Die hier angeführten Probleme müssen bei der Auswahl von Membranen für eine bestimmte Anwendung berücksichtigt werden.

10. BESCHREIBUNG DER VERWENDETEN POLYMERE

Mit Polyvinylalkohol als Membranmaterial befaßten sich Mittelstädt /84/, Hese /69/, Peter und Mitarbeiter /100/. So stellte Mittelstädt homogene Membranen aus Polyvinylalkohol, die nach dem Fällern, mit Dicarbonsäuren verestert werden, her. Aus Polyvinylbutyral gelang es Mittelstädt sowohl homogene als auch asymmetrische Membranen herzustellen. Er untersuchte den Einfluß von Temperatur, Salzkonzentration und Versuchsdauer auf die Eigenschaften dieser Membran und konnte zeigen, daß Membranen aus diesem Material prinzipiell für die Reversosmose geeignet sind.

Peter und Mitarbeiter befaßten sich mit der Herstellung von Borsäurederivaten des Polyvinylalkohols und der Darstellung von asymmetrischen Membranen aus diesem Material. Als Vernetzungsmittel für die Filme aus den Borsäurederivaten eignen sich Lösungen von zwei- und mehrwertigen Metallionen wie beispielsweise Ba^{2+} , Al^{3+} und Cr^{3+} . Dadurch werden die Polyvinylalkoholfilme wasserunlöslich. Auf diese Weise wurden Membranen hergestellt, die eine hohe Beständigkeit gegenüber relativ konzentrierten Phenollösungen im pH-Bereich 2-14 besitzen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten zeigten, daß Polyvinylalkohol als Membranmaterial geeignet ist. Da noch viele Aspekte bei der Verwendung von Polyvinylalkohol als Membranmaterial zu klären sind, sollte dieses Material weiter untersucht werden. Polyvinylalkohol ist ein interessantes Polymer, da es zu zahlreichen polymeranalogen Umsetzungen befähigt ist und so die Möglichkeit der Vernetzung von Polyvinylalkohol gegeben ist.

Weiterhin wurden zum Vergleich noch Membranen aus Cellulose-2,5-Acetat untersucht. Die wichtigsten Daten der verwendeten Ausgangsstoffe sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt /63,72/.

Polyvinylalkohol (PVA) wurde 1924 von Hermann und Haehnel /85/ durch Verseifung von Polyvinylestern zum ersten Male hergestellt.

POLYMER	Sorte	Hersteller	Viskosität ⁺ mPas (CP)	Hydrolisierungs- grad %	Asche % max	Polymerisa- tionsgrad	mittl. Molgewicht	Lösungsmittel für das Polymer
PVA	Polyviol VG3/20	Wacker	3 ± 1	97,5 - 99,5	2	300	13 000	Wasser, Alkohole, Dimethylformamid
	Polyviol M13/20	"	13 ± 2	97,5 - 99,5	1,5	1000	45 000	
	Polyviol W48/20	"	48 ± 5	97,5 - 99,5	1	2000	90 000	
Cellulose- acetat	E398-3	Eastman Kodak		Acetylgehalt 39,5		90	24 000	Formamid, Aceton
+ VISKOSITÄT einer 4%igen wässrigen Lösung bei 20 °C								
++ Hydrolisierungsgrad: - ausgedrückt in Molprozent								
POLYMER	Sorte	Hersteller	Gehalt an Polyvinyl- acetat %	alkohol %	Viskosität einer 5%igen Lösung in Butanol	Wasseraufnahme eines 0,1 mm Film nach 24 h Lagerung in Wasser bei	Lösungsmittel für das Polymer	
PVB	Mowital B30T	Hoechst	69-71	3	24-27	20 - 30	Alkohole	
	B60T	"	69-71	3	24-27	60 - 90	Äther	
	B30H	"	75-77	3	18-21	20 - 30	Ester	
	B60H	"	76-78	3	18-21	45 - 80	Ketone	
	PVB	Schuchardt	81-84	1	12-16	-	-	

Tabelle 3 Daten der verwendeten Polymere

Die Struktur des Polyvinylalkohols als ein 1,3 Polyglykol wurde zuerst von Staudinger und Mitarbeitern aufgeklärt /86/. Die Röntgenstrukturanalyse des PVA hat die 1,3-Glykolstruktur bestätigt. Ferner darf angenommen werden, daß das Molekül eine ebene Zickzack-konfiguration hat und daß die Hydroxylgruppen unterschiedlich links und rechts der Kohlenstoffkette liegen (ataktisches Polymer) /87/. Im geringem Maße kommt auch die 1,2-Glykolstruktur vor /88/. Die Struktur des ataktischen PVA wird in Abb. 4 wiedergegeben.

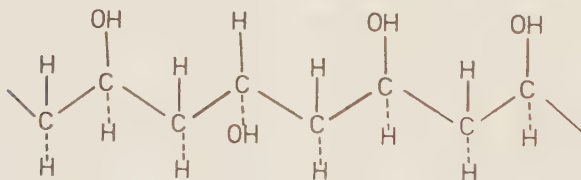


Abb. 4: Die Struktur des ataktischen PVA

Physikalische Eigenschaften des PVA

PVA ist ein weißes bis gelbliches, fast geruchloses, schwach hygroskopisches Pulver. Er ist physiologisch unbedenklich. Folien aus PVA sind farblos und durchsichtig. Polyvinylalkohol ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und in Wasser leicht löslich. Wässrige PVA-Lösungen sind im Gegensatz zu trockenem PVA nicht unbegrenzt haltbar, sondern werden durch Mikroorganismen und Enzyme angegriffen. Wässrige PVA-Lösungen werden am besten durch Einstreuen des PVA in kaltes Wasser unter gutem Rühren und anschließendes Erwärmen auf 70 - 80 °C, bis vollständiges Lösen eingetreten ist, hergestellt. Man erhält reversible kolloidale Lösungen, die beim Eintrocknen keine Zustandsänderung erleiden; ohne Trennung von fester und flüssiger Phase werden sie immer höher viskos, bis zum Schluß ein Film zurück bleibt. Die guten Filmbildungseigenschaften des PVA und die Hydroxylgruppen im Molekül machen dieses Polymer für die Membranherstellung interessant. Die gute Wasserlöslichkeit des PVA ist bei der Membranherstellung ein Nachteil, weil nach der Filmbildung eine

chemische Umsetzung erfolgen muß um PVA in einen wasserunlöslichen Zustand zu überführen. Auf diese chemischen Umsetzungen wird im Kapitel 16. eingegangen.

Celluloseacetat (Acetylcellulose) [CA]

Es wurde ein Celluloseacetat mit einem Acetylgehalt von 39,9 % verwendet. Dieser Acetylgruppengehalt entspricht einem 2,5-Acetat (Triacetat-Acetylgehalt 44,8 %, Diacetat - Acetylgehalt von 35%) /70/. Die Struktur des Cellulose-2,5-Acetates ist in der Abb. 5 dargestellt.

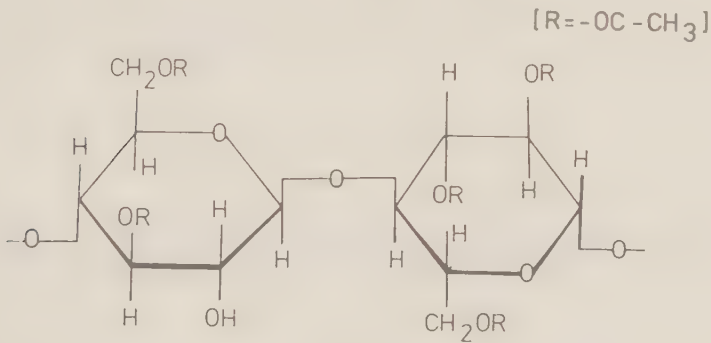


Abb. 5: Die Struktur des Cellulose-2,5-Acetats

Celluloseacetat ist nicht wasserlöslich, so daß die daraus durch Phasen-inversionsfällung hergestellten Membranen chemisch nicht nachbehandelt werden müssen.

Polyvinylbutyral (PVB)

Die in der Tabelle 3 aufgeführten handelsüblichen PVB-Sorten wurden zur Herstellung von Membranen verwendet. Die Umsetzung mit Butyraldehyd ist niemals vollständig, so daß neben den Acetal-6-Ringen genügend freie OH-Gruppen für die Wasserpermeation im Film vorhanden sind. Sie reichen aber nicht mehr aus, um eine Wasserlöslichkeit des PVB zu ermöglichen. In der Abb. 6 ist die Struktur des PVB wiedergegeben.

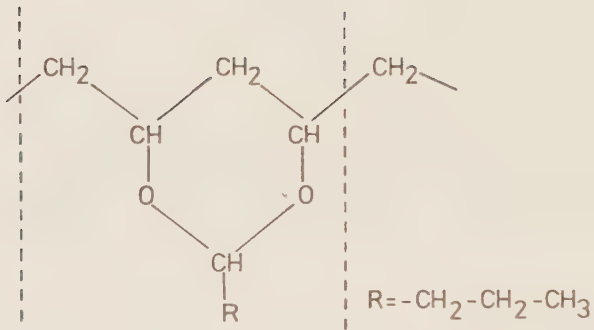


Abb. 6: Struktur des PVB

Die Polyvinylbutyrale können ohne chemische Veränderung zur Membranherstellung verwendet werden, sofern es sich um Membranen zur Wasserentsalzung handelt.

11. BESTIMMUNG DER MEMBRANLEISTUNG IN DER REVERSOSMOSE

Die Permeationsstromdichte sowie der Salzurückhalt der Membranen wurden in Experimenten der Reversosmose jeweils bestimmt. Dazu wurden wässrige Salzlösungen verschiedener Konzentration als Ausgangslösungen benutzt. Vorzugsweise wurde die Membranleistung an einer 0,5 Gew%igen wässrigen NaCl-Lösung und einer 0,2 Gew%igen wässrigen Natriumphenolatlösung bestimmt. Außerdem wurden noch eine 0,2 Gew%ige wässrige Phenollösung, eine 0,5 Gew%ige wässrige Coffeinelösung und eine 5 Gew%ige wässrige Weinsäurelösung verwendet. Zur Bestimmung des Rückhaltevermögens der Membranen wurde der Gehalt der verwendeten Ausgangslösungen und des Permeates an der entsprechenden Substanz festgestellt. Das Rückhaltevermögen ist nach der Beziehung

$$R = \left(1 - \frac{\text{Konzentration des Permeates}}{\text{Konzentration der Ausgangslösung}}\right) \cdot 100 \%$$

definiert. Die Menge des Permeates wurde durch Wiegen und die Permeationsstromdichte durch Beziehen der Menge auf die Membranfläche und Zeit festgestellt.

Zur Untersuchung der Membranen auf ihre Eigenschaften standen eine Dreizellenapparatur und zwei Einzellenapparaturen zur Verfügung.

11.1. Die Dreizellenapparatur

Die Dreizellenapparatur des Typs HTS-3 vom Forschungsinstitut Berghof-Tübingen zeigte im Betrieb einige Unzulänglichkeiten, die Änderungen erforderlich machten. Es wurde ein Manometer mit Ferngeber (WIKA-Wiegand, Klingenberg/Main) eingebaut, das die Überwachung der Anlage übernahm und bei zu hohen als auch zu niedrigen Drücken die Apparatur abschaltete und zugleich die Möglichkeit bot, den Druck auf einem Schreiber festzuhalten. Die Aufrechterhaltung eines bestimmten Betriebsdruckes durch die vorgesehene Handschaltung erforderte eine dauernde Überwachung durch den Experimentator. Deswegen wurde ein Backpressure Regulator (Grove - Kalifornien/USA) angebracht. Durch diese Änderungen war es möglich, die Apparatur auch ohnedauernde Aufsicht zu betreiben. Das Prinzipschaltbild ist in der Abb. 7 dargestellt.

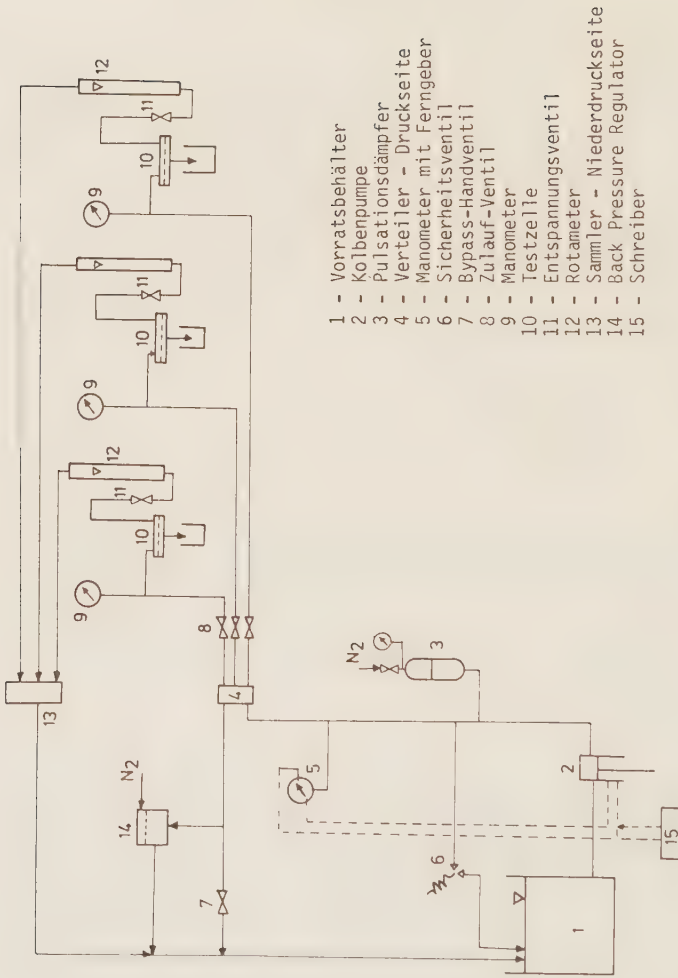


Abb. 7: Schematischer Aufbau der Dreizellenapparat

11.1.1. Aufbau und Funktionsweise der Apparatur

Aus dem Vorratsgefäß 1 wird die Lösung von der Pumpe 2 über den Verteiler 4 durch Öffnen der Ventile 8 in die Druckzellen 10 gepumpt. Das Permeat wird in austarierten Gefäßen aufgefangen. Die Lösung strömt nach dem Verlassen der Druckzellen durch die Ventile 11, wo sie auf Normaldruck entspannt und im Rotameter 12 der Durchfluß gemessen wird. Die entspannte Lösung wird über den Sammler 13 in das Vorratsgefäß zurückgeführt. Die Druckstöße der Pumpe 2 werden durch einen Pulsationsdämpfer 3 weitgehend ausgeglichen. In die Druckleitung ist ein Sicherheitsventil 6 eingebaut welches bei Überdruck öffnet. Desgleichen ist das Manometer mit Ferngeber 5 in die Druckleitung eingebaut, um bei Abfallen oder Ansteigen des Druckes die Pumpe 2 abzuschalten. Der Druck wird mittels Schreiber 15 registriert.

Die Zellen waren parallel geschaltet und konnten über Ventile (8 und 11) nach Belieben an den Kreislauf angeschlossen oder getrennt werden. So konnte an einer Zelle gearbeitet werden, während die beiden anderen in Betrieb waren. Die Anlage war nicht thermostatiert. Die Betriebstemperaturen schwankten maximal zwischen +17 und +23°C. Die Apparatur war leicht zu bedienen und erforderte keine dauernde Überwachung. Die Dreizellenapparatur war für den Betrieb bei 50 bar vorgesehen und um bei kleineren Drücken Messungen durchzuführen, mußte der Pulsationsdämpfer und der Back pressure-Regulator neu eingestellt werden.

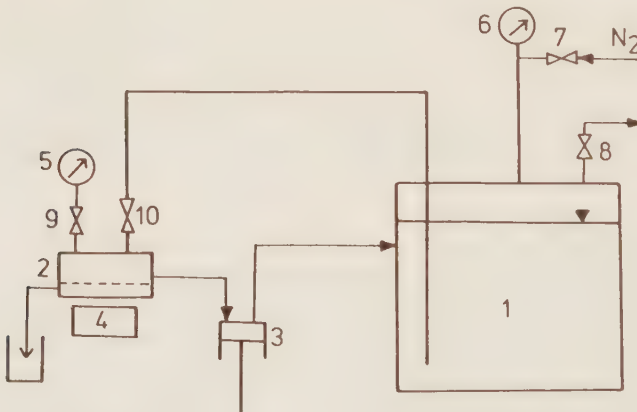
11.1.2. Aufbau der Testzelle

Die Testzelle (10) besteht aus einem Oberteil mit zwei Öffnungen für den Lösungszulauf und -ablauf und einem Unterteil, das die Membranträgerplatte (Metallsinterplatte) die Membran und den O-Dichtring aus Perbunan aufnimmt. In der Mitte des Unterteils befindet sich der Filtratablauf. Die Membran wird auf ein Filterpapier gelegt, auf die Filterflächengröße ($D = 7,7 \text{ cm}$, Fläche = $46,6 \text{ cm}^2$) zurechtgeschnitten, auf die Metallsinterplatte gelegt und in die Zelle eingebracht. Die O-Ringdichtung wird aufgelegt, wodurch eine aktive Membranoberfläche von $39,6 \text{ cm}^2$ abgegrenzt wird. Die Zellenhälften werden aufeinandergelegt und mit Konusspannringsen zusammengedrückt und abgedichtet. Der Spalt zwischen Oberteil der Zelle

und der Membran beträgt $\sim 0,5$ mm. Im Betrieb strömt die Lösung von der Mittelbohrung im Oberteil der Zelle über die Membran hinweg und wird in einer ringförmigen Nut am Rande gesammelt. Über die Ablaufbohrung wird die Lösung nach außen geführt. Durch diese Strömungsart über die Membranoberfläche gibt es keine Toträume, in denen Ablagerungen oder Ausfällungen stattfinden könnten. Gleichzeitig ist eine gute Durchmischung in der Zelle erreicht, was ein zusätzliches Rühren erspart.

11.2. Die Einzellenapparatur

Die Einzellenapparatur ist eine Kreislaufapparatur mit einer magnetisch gerührten Zelle. Die Apparatur ist für einen Betriebsdruck von 100 bar ausgelegt. Die gesamte Apparatur steht unter dem Betriebsdruck zum Unterschied zur Dreizellenapparatur, wo einige Teile der Apparatur bei Normaldruck betrieben wurden. Das Prinzipschaltbild ist in der Abb. 8 dargestellt.



- | | |
|---------------------|-----------------------|
| 1 - Vorratsbehälter | 4 - Magnetrührer |
| 2 - Zelle | 5, 6 - Manometer |
| 3 - Umlaufpumpe | 7, 8, 9, 10 - Ventile |

Abb. 8: Die Einzellenapparatur

Die zylindrische Hochdruckzelle (Hersteller: Amicon) aus VA-Stahl ist innen mit Teflon beschichtet und kann Membranen mit einem Durchmesser von 7,6 cm aufnehmen, was eine effektive Membranfläche von $39,2 \text{ cm}^2$ gewährleistet. Der Magnetrührer in der Zelle befindet sich 0,5 mm über der Membran und sorgt für eine gute Durchmischung der Zelle, um die Konzentrationspolarisation möglichst gering zu halten. Das Vorratsgefäß der Anlage ist in einem Temperiergefäß untergebracht. Über Calorex-Schläuche wird die Zelle auf der Temperatur des Temperierbades gehalten. Die Einzellenapparatur gestattet auf einfache Art und Weise die Abhängigkeit der Durchflußleistung von Druck und Temperatur zu bestimmen.

Vergleich der Apparaturen

Die Einzellenapparatur hat den Vorteil, daß man die Temperatur genau einstellen und das Rückhaltevermögen und die Durchflußleistung der Membranen in Abhängigkeit von der Temperatur messen kann. Tests mit derselben Membran in der Einzellenapparatur und der Dreizellenapparatur zeigten nur geringe Abweichungen der Durchflußleistung. Die relativen Fehler waren kleiner als 3%. Beim Rückhalt waren kaum Unterschiede festzustellen, was als Beweis dafür gelten kann, daß in beiden Apparaturen vergleichbare Strömungsverhältnisse herrschten.

11.3. Analyse von Zulauf und Permeat

11.3.1. Bestimmung der Konzentration der Kochsalzlosungen

Die Bestimmung der Konzentration der Kochsalzlösungen erfolgte über die Messung der Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen. Dazu wurde das Leitfähigkeitsmeter für Laborzwecke PW 950/01 (Philips) verwendet. Das Gerät wurde mit Kochsalzlösungen bekannter Konzentrationen geeicht. Die gemessenen Leitfähigkeiten der verschiedenen Eichlösungen sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt und die entsprechenden Eichkurven in der Abb. 9 dargestellt.

Gew%	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Gew%	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
0,01	$1,94 \cdot 10^{-3}$	0,9	$1,42 \cdot 10^{-1}$
0,05	$9,3 \cdot 10^{-3}$	1,0	$1,57 \cdot 10^{-1}$
0,1	$1,88 \cdot 10^{-2}$	1,5	$2,28 \cdot 10^{-1}$
0,2	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,0	$2,95 \cdot 10^{-1}$
0,3	$5,5 \cdot 10^{-2}$	2,5	$3,60 \cdot 10^{-1}$
0,4	$6,68 \cdot 10^{-2}$	3,0	$4,21 \cdot 10^{-1}$
0,5	$8,21 \cdot 10^{-2}$	3,5	$4,81 \cdot 10^{-1}$
0,6	$9,80 \cdot 10^{-2}$	4,0	$5,41 \cdot 10^{-1}$
0,7	$11,3 \cdot 10^{-2}$	4,5	$6,0 \cdot 10^{-1}$
0,8	$12,7 \cdot 10^{-2}$	5,0	$6,58 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 4 Die gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten der Eichlösungen (NaCl-Lösungen)

11.3.2. Bestimmung des Natriumphenolatgehaltes

Der Gehalt an Natriumphenolat in den wässrigen Lösungen wurde nach einer von Koppeschaar /78,79/ angegebenen Methode bestimmt. Dabei wird die phenolhaltige Lösung mit Kaliumbromid-Bromatlösung umgesetzt. Nach erfolgter Umsetzung wird Kaliumjodid zugegeben. Der Überschuß an Bromid-Bromat oxidiert das Kaliumjodid zu elementarem Jod, dieses wird mit einer Thiosulfatlösung und Stärke als Indikator zurücktitriert /69/.

11.3.3. Bestimmung des Coffeingehaltes der Lösungen

Die Bestimmung der Konzentration der Coffeinelösungen erfolgte spektroskopisch mittels eines Spektralphotometers - Modell 25 von Beckman Instruments. Für die Messung der Extinktion im U.V.-Bereich wurde die Wellenlänge von 273 nm herangezogen. In Abb. 10 ist die Extinktion als Funktion der Wellenlänge im Bereich von 140 bis 320 nm einer 0.001 Gew%igen und einer 0.0005 Gew%igen wässrigen Coffeinelösung wiedergegeben. Die für die Messung notwendigen kleinen Konzentrationen wurden durch die Verdünnung einer Ausgangslösung von 0,1 Gew% auf eins zu hundert, beziehungsweise einer Ausgangslösung von 0,5 Gew% auf eins zu tausend hergestellt.

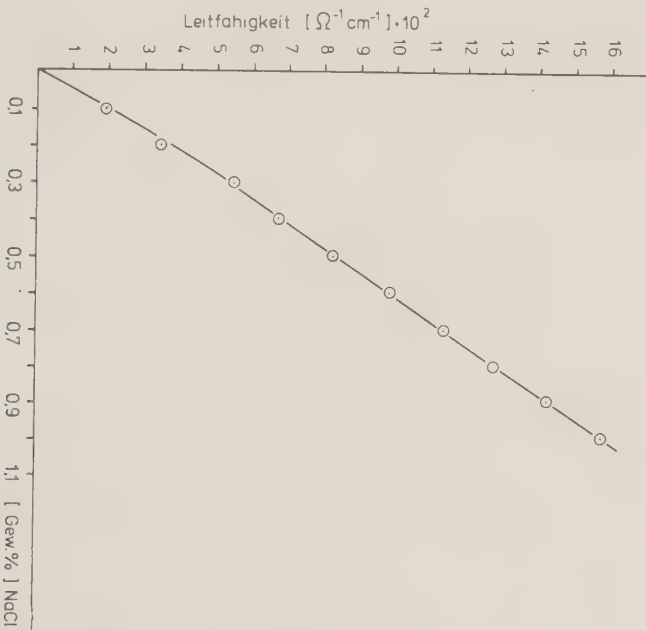
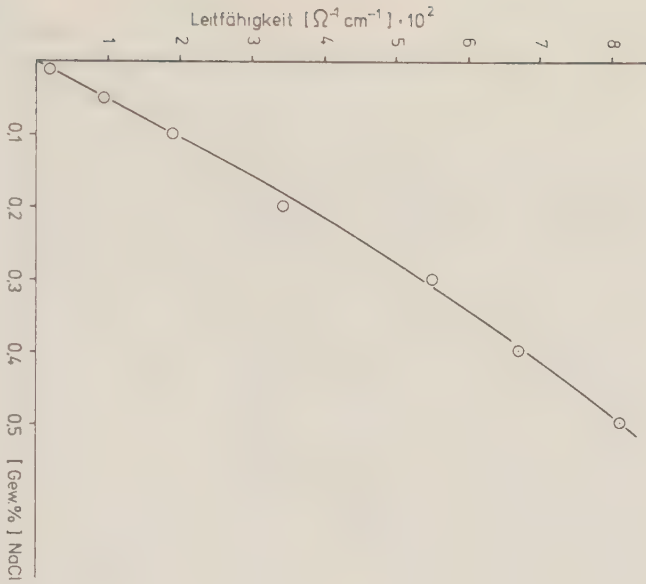
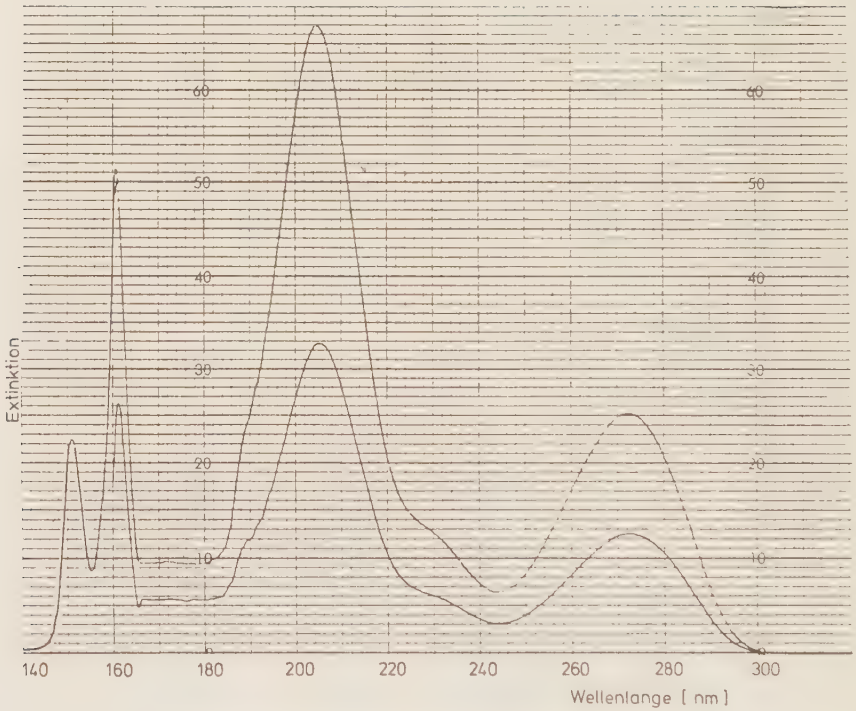


Abb. 9: Die spezifischen Leitfähigkeiten der Eichlösungen



Untere Linie - Spektrum der 0,0005 Gew%igen wässrigen Coffeinelösung
(Extinktion $A = 0,252$ bei 273 nm)

Obere Linie - Spektrum der 0,001 Gew%igen wässrigen Coffeinelösung
(Extinktion $A = 0,507$ bei 273 nm)

Abb. 10: UV-Spektrum wässriger Coffeinelösungen

11.3.4. Konzentrationsmessung der Weinsäurelösungen

Die Bestimmung der Konzentrationen der wässrigen Weinsäurelösungen erfolgte mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen. Die Eichwerte sind in der Tabelle 5 wiedergegeben und die Eichkurve in der Abb. 11 dargestellt.

Gew% Weinsäure in wässriger Lösung	Leitfähigkeit $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Gew% Weinsäure	Leitfähigkeit $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
0,1	$7,45 \cdot 10^{-3}$	1,0	$2,71 \cdot 10^{-2}$
0,2	$11,0 \cdot 10^{-3}$	2,0	$3,85 \cdot 10^{-2}$
0,3	$13,8 \cdot 10^{-3}$	3,0	$4,72 \cdot 10^{-2}$
0,4	$16,4 \cdot 10^{-3}$	4,0	$5,49 \cdot 10^{-2}$
0,5	$18,5 \cdot 10^{-3}$	5,0	$6,11 \cdot 10^{-2}$
0,6	$20,5 \cdot 10^{-3}$	6,0	$6,68 \cdot 10^{-2}$
0,7	$22,3 \cdot 10^{-3}$	7,0	$7,18 \cdot 10^{-2}$
0,8	$24,0 \cdot 10^{-3}$		
0,9	$25,5 \cdot 10^{-3}$		
1,0	$27,1 \cdot 10^{-3}$		

Tabelle 5 Die gemessene Leitfähigkeit von Weinsäurelösungen

11.3.5. Viskositätsmessung der Gießlösung

Die Viskosität der Gießlösung spielt eine wichtige Rolle bei der Herstellung der Membranen. Ist die Polymerlösung zu hochviskos sind Schwierigkeiten bei der Entfernung der Luftbläschen zu erwarten. Außerdem ist in vielen Fällen keine genügend große Homogenität zu erreichen. Ist die Polymerlösung nicht genügend zäh, verläuft der gegossene Film auf der Platte. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bildet sich zwar eine dünne Haut an der Oberfläche, die beim Fällen sich vom unteren, noch weichen Teil des Filmes ablöst und zusammenschrumpft. Häufig bilden sich auch Löcher im Film, die zu unbrauchbaren Membranen führen. Die Viskosität wurde im Höppler-Viskosimeter gemessen. Diese Messungen waren bei höher viskosen Medien sehr zeitaufwendig. Die Gießlösungen geben in

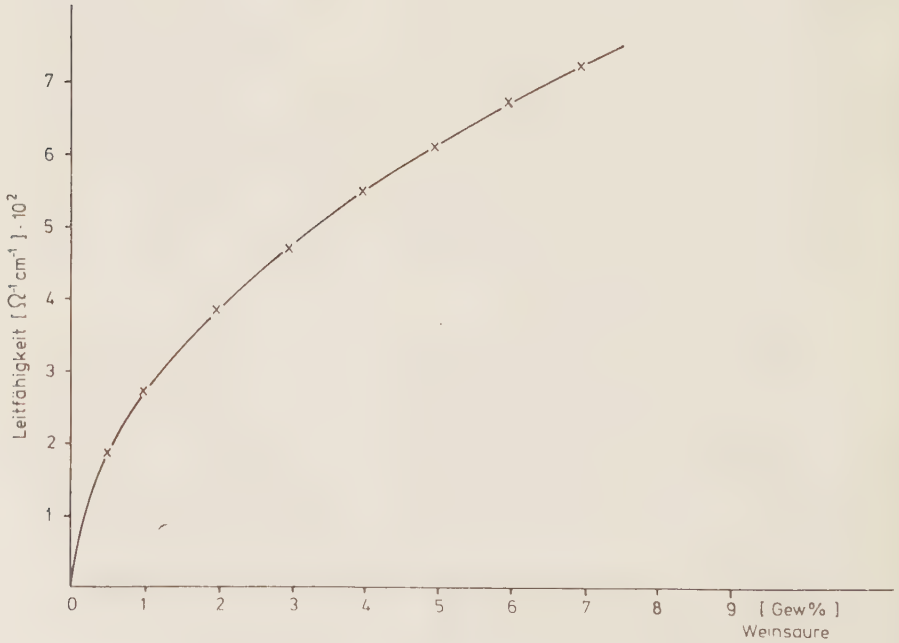
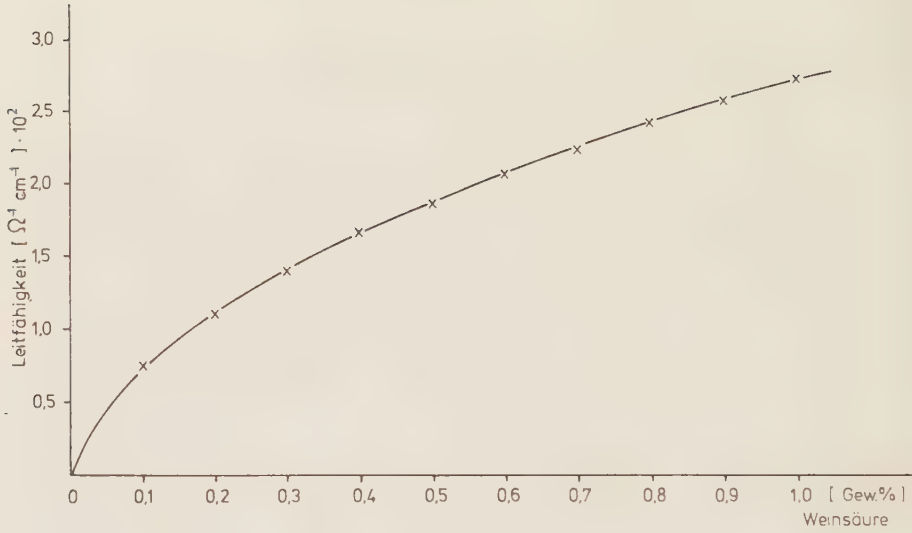


Abb. 11: Leitfähigkeit wässriger Weinsäurelösungen bei 20°C

einem größeren Viskositätsbereich gute Filme. Deswegen war keine große Genauigkeit in der Viskositätsbestimmung notwendig. Somit war die Viskositätsbestimmung im Schnellmeßgerät VISCOTESTER VT-02 (Haake, Karlsruhe) ausreichend, mit welchem die Viskosität schnell bestimmt werden kann. Wenn bei den vorkommenden Viskositätswerten nicht ausdrücklich angegeben wird, mit welchem Gerät die Viskosität gemessen wurde, so beziehen sich diese Werte auf das Messen mit dem VISCOTESTER.

11.3.6. Dichtemessung der Gießlösungen

Bei den höherviskosen Lösungen wurde die Dichte mit dem Aräometer bestimmt. Bei den niedrigviskosen Gießlösungen wurde das Präzisionsdichtemeßgerät DMA601 (Heraeus-Paar, Hanau) verwendet. Mit diesem digitalen Dichtemeßgerät wird die Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten und Lösungen auf eine elektronische Frequenz- beziehungsweise Schwingungsdauermessung zurückgeführt. Zu diesem Zweck wird das Präparat in einen hohlen, U-förmigen gläsernen Biegeschwinger eingebracht, der auf elektronischem Wege zu einer ungedämpften Schwingung angeregt wird. Dadurch wird erreicht, daß die Eigenfrequenz von der Masse und daher auch von der Dichte des Präparates beeinflusst wird.

11.3.7. Messung der Membrandicke

Die Dicke der Membranen wurde mit einem Meßgerät der Firma Mitutoyo (Japan) - Bereich (0,01 - 9 mm) - gemessen. Es ist ein Dickenschnellmesser mit Uhr bei dem das Meßergebnis direkt auf der Meßuhr abgelesen wird. Die Bestimmung der Membrandicke war einfach und gut reproduzierbar. [Fehler $\leq 0,01$ mm.] Weiterhin wurden die Membranquerschnitte in Auflichtmikroskop (NIKON-JAPAN) bei 40- bis 100-facher Vergrößerung untersucht. Die Bestimmung der Dicke der asymmetrischen Schicht erfolgte in manchen Fällen mit Hilfe von elektronenrastermikroskopischen Aufnahmen. Die meisten Fotografien wurden jedoch nur qualitativ ausgewertet. Man begnügte sich mit der Feststellung, ob eine Membran asymmetrisch aufgebaut war und an der Oberfläche sich eine dünne kompakte Schicht aufgebaut hatte oder ob es sich um eine homogene Membran handelte. Außerdem wurde in den meisten Fällen durch Flußumkehr geprüft, ob Asymmetrie vorhanden war. Der Unterschied zwischen homogenen Membranen und solchen mit asymmetrischer Struktur besteht darin, daß bei einem

Testen dieser Membranen von beiden Seiten, bei homogenen Membranen kaum eine Änderung des Flusses und des Rückhaltes festzustellen ist, während sich bei asymmetrischen Membranen ein deutlicher Anstieg des Flusses, verbunden mit einer Verschlechterung des Rückhaltes bemerkbar macht, wenn die aktive Schicht der Membran auf der dem Druck abgewandten Seite ist /82/. Zuweilen wurde eine Änderung des Flusses bei einer Membranumkehr gemessen, wenn im Mikroskop oder im Rasterelektronenmikroskop keine asymmetrische Struktur beobachtet werden konnte.

11.3.8. Wassergehaltsbestimmung der Membran

Nach 24 Stunden Lagerung in reinem Wasser wurden aus den Membranfilmen 4x4 cm große Stücke herausgeschnitten. Mit Filterpapier wurde das oberflächlich haftende Wasser entfernt. Danach wurden die Stücke auf Uhrgläser gelegt, gewogen, im Trockenschrank bei 110°C 24 h getrocknet und anschließend zurückgewogen. Danach wurden die Filme weitere 24 h bei 110°C getrocknet und nochmals gewogen. Es stellte sich heraus, daß 24 h im allgemeinen genügen, um Gewichtskonstanz zu erreichen.

11.3.9. Prüfung auf chemische Beständigkeit der Membranen

Die fertigen Membranen wurden in vielen Fällen auf ihre chemische Stabilität gegenüber wässrigen Lösungen von Säuren und Alkalien und einigen organischen Lösungsmitteln geprüft. Es wurden Membranstücke der Größe 4x4 cm zugeschnitten und in Bechergläser, die 50 cm³ der zu prüfenden Flüssigkeit enthielten, gelegt. Nach mehrtägiger Lagerung wurde lediglich eine visuelle Begutachtung der Beständigkeit der Membranen vorgenommen. Eine genauere Prüfung, die auch die Eigenschaften der Membranen umfaßt, wurde nicht vorgenommen.

11.3.10. Bestimmung der Schrumpfung

Bestimmte Membranmaterialien erfordern eine Nachbehandlung der Membran, wie z.B. Celluloseacetat. Die Nachbehandlung besteht darin, daß die Membran in Wasser von bestimmter Temperatur getaucht wird. Dabei erfährt die Membran eine Schrumpfung, was zur Folge hat, daß sich bei einer Verminderung des Flusses eine Erhöhung des Rückhaltes einstellt. Das Grad der Schrumpfung kann durch Änderung der Temperzeit und Temper-

temperatur beeinflußt werden. Die Schrumpfung wird in % bezogen auf die Ausgangslänge angegeben. Bei der Bestimmung der Schrumpfung wurden aus den Membranen Quadrate der Größe 4x4 cm herausgeschnitten.

12. HERSTELLUNG VON SCHLAUCHMEMBRANEN

Zahlreiche Vorschläge wurden gemacht um als Träger- und Stützschiicht für Celluloseacetatmembranen Gewebe zu benutzen. So hat die Firma Kalle ein Rohrmodul entwickelt, das aus einem innen beschichteten Schlauch aus Polyester Gewebe als Trägerschicht mit einem Durchmesser von 3-4 cm besteht. Der so hergestellte Membranschlauch wird in ein perforiertes Stahlrohr eingezogen. Bardonnet /5/ verwendet als Trägermaterial textile Röhrchen, die durch eine thermische und mechanische Behandlung stabilisiert und anschließend mit Celluloseacetat beschichtet werden. Diese Trägerschichten aus Gewebe haben einen Innendurchmesser größer als 1 mm, wobei als Grundfäden, Polyolefine, Polyamide bzw. Polyester verwendet werden. Die thermische Behandlung dient dazu, die Trägerschichten so zu verfestigen, daß sie auch die Rolle der Stützschiicht bei Belastung von außen, übernehmen können. Eine weitere Möglichkeit eine ausreichende Packungsdichte zu erhalten besteht in der Herstellung von Membranen, die auf Fäden bzw. Garnen niedergeschlagen werden. Dabei sollen die Garne die Rolle der Stützschiicht und den Abtransport des Permeates übernehmen. Es sollte untersucht werden, inwieweit dieser Gedanke realisierbar ist. Für diese Untersuchungen wurde zunächst von Cellulose-2,5-acetat ausgegangen, da die Eigenschaften und das Verhalten von Celluloseacetatmembranen bei der Wasserentsalzung sehr gut erforscht worden sind. Um die Fällungsvorgänge bei der Herstellung von Membranen für die Wasserentsalzung durch Reversosmose besser überschauen zu können, wurden zunächst Flachmembranen hergestellt. Bei der Herstellung der Flachmembranen sind folgende Gesichtspunkte besonders zu beachten:

- 1) Das Celluloseacetatmaterial
- 2) Art des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches
- 3) Viskosität der Gießlösung
- 4) Höhe der Abstandsstreifen für die Führung der Rakel
(dadurch ist die Membrandicke bestimmt)
- 5) Verdampfungszeit nach dem Gießen (Dicke der asymmetrischen Schicht)
- 6) Luftfeuchte und Raumtemperatur
- 7) Fällungsmittel und Fällungstemperatur
- 8) Nachbehandlung der Membran. Sie besteht im Erhitzen der Membran im Wasserbad, im folgenden als Tempertemperatur und Temperzeit bezeichnet.

Da nach Sourirajan Cellulose-2,5-acetat die besten Membraneigenschaften besitzt, wurde in den weiter unten beschriebenen Versuchen von Cellulose-acetat E-398-3 (Eastman Kodak) ausgegangen. Als Lösungsmittel wurde Aceton und Formamid beziehungsweise ein Gemisch der beiden verwendet. Da die Viskosität der Ausgangslösungen für das Gießen der Filme eine charakteristische Größe ist, wurde sie laufend gemessen.

In der Tabelle 6 sind die Zusammensetzung der verwendeten Gießlösungen und ihre Viskositäten zusammengestellt:

Nr.	Cellulose- acetat Gew%	Aceton Gew%	Formamid Gew%	Temperatur °C	Dichte g/cm ³	Viskosität mPa.s
1	10	90	-	12	0,8328	72,7
				20	0,8278	53,4
				30	0,8218	36,6
2	25	75	-	12	0,8916	8200
				20	0,8909	5000
				30	0,8896	2900
3	5	45	50	20	-	30 ⁺
4	10	45	45	20	-	230 ⁺
5	15	45	40	20	-	870 ⁺
6	20	45	35	20	-	3900 ⁺
7	25	45	30	20	-	16000 ⁺
8	25	45	25	20	-	35000 ⁺
7/A	25	45	30	12	1,028	19900
7/B	25	45	30	20	1,019	12700
7/C	25	45	30	30	1,010	7200

Tabelle 6 Zusammensetzung der Ansätze und gemessene Viskositäten.

Die mit einem ⁺ gekennzeichneten Viskositäten sind im Schnellmeßgerät ermittelt worden, die anderen im Höppler-Viskosimeter.

12.1. Die Herstellung asymmetrischer Celluloseacetatmembranen

Die Herstellung asymmetrischer Celluloseacetatmembranen läßt sich in vier Teilprozesse aufteilen.

- 1) Eine bestimmte Menge Celluloseacetat geeigneten Molekulargewichtes wird in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst.
- 2) Die Lösung wird auf einer glatten Platte mittels einer Rakel als Film gezogen und für eine bestimmte Zeit (Verdampfungszeit) der Luft ausgesetzt, wobei eine gewisse Menge Lösungsmittel aus der Filmoberfläche verdampft und sich eine dünne Haut bildet (Bildung der asymmetrischen Schicht).
- 3) Der Film wird in ein Wasserbad getaucht, wobei die eigentliche Membran in einer Fällungsreaktion gebildet wird.
- 4) Die fertige Membran wird eine bestimmte Zeit (Temperzeit) in einem Wasserbad erwärmt, wobei durch eine gezielte Schrumpfung eine dichtere Membran entsteht.

Die Viskosität der Lösungen 1,3 und 4 (Tab. 6) war zu gering um brauchbare Filme herstellen zu können. Der Ansatz 2 war zum Gießen von Filmen geeignet, führte aber beim Füllen zu Schwierigkeiten, so daß keine guten Membranen erhalten wurden. Aus den Ansätzen 5,6,7,8 wurden Filme gegossen und nach 1 Minute Verdampfungszeit im Eiswasserbad gefällt. Das Gießen der Membranen erfolgte bei 19 - 23°C, wobei relative Luftfeuchten von 50 - 65 % herrschten. Die Ergebnisse dieser Membranen beim Testen in der Reversosmose sind in der Tabelle 7 zusammengefaßt.

Membran gießen, 1 min Verdampfungszeit, im Eisbad gefällt			Membran gießen, 1 min Verdampfungszeit, im Eisbad gefällt, 30 min bei 80°C in Wasser getempert	
Nr.	Fluß	Rückhalt	Fluß	Rückhalt
	g/cm ² Tag	%	g/cm ² Tag	%
5	450	-	200	15
6	500	-	282	4,5
7	350	-	42,0	60,5
8	210	18	11,7	70,8

Tabelle 7 Fluß und Rückhalt von Celluloseacetatmembranen getestet gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung bei 50 bar

Die aus den Ansätzen 7 und 8 erhaltenen Membranen waren vom Ergebnis her gleichwertig. Trotzdem wurde der Ansatz 7 gewählt, weil er von Sourirajan /1/ als Standardgießlösung angegeben wird. Bei den folgenden Versuchen wurde an Membranen die aus Gießlösungen des Ansatzes 7 hergestellt wurden, die Verdampfungszeit und die Temperzeit verändert. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 8 zu ersehen:

Verdampfungszeit: 30 sec. Tempern: 30 min. in Wasser bei 80°C			
Fluß [g/cm ² · Tag]		Rückhalt %	Membrandicke [mm]
7/11	33,9	76,2	0,2
7/12	28,0	67,9	0,18
7/13	46,0	71,5	0,19
7/14	37,6	73,5	0,20
Mittelwert 39		72	
Verdampfungszeit: 2 min. Tempern: 2 min. in Wasser bei 90°C			
Fluß [g/cm ² · Tag]		Rückhalt %	Membrandicke [mm]
7/21	8,3	97,2	0,2
7/22	19,3	87,2	0,2 -0,21
7/23	7,0	96,8	0,19-0,21
7/24	5,7	95,4	0,21
7/25	5,7	97,5	0,22
Mittelwert 10,-		94,8	

Tabelle 8 Fluß und Rückhalt von Celluloseacetatmembranen (aus der Gießlösung Nr. 7 hergestellt) getestet bei 50 bar gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung

Der Ansatz 7 mit der Zusammensetzung 25 Gew% CA, 30 Gew% Formamid und 45 Gew% Aceton wurde in den weiter unten aufgeführten Versuchen verwendet, um den Einfluß der Verdampfungszeit, der Temperzeit und Temperatur, der Membrandicke auf den Fluß und den Rückhalt festzustellen und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu prüfen.

Die folgende Tabelle 9 soll anhand von zwei Versuchsreihen zeigen, welche Unterschiede auftreten können, obwohl die Versuchsparameter annähernd konstant gehalten werden. Die auftretenden Dickeunterschiede sind durch Verwendung von Platten mit unterschiedlicher Höhe der Abstandstreifen für die Führung der Rakel und durch die unterschiedliche Ziehgeschwindigkeit bei der Membranherstellung mit der Rakel bedingt. Die Ansätze wurden nach vollständigem Auflösen des Celluloseacetats bei Raumtemperatur mehrere Stunden stehen gelassen, um Luftbläschen zu entfernen. Die Membranen wurden auf Platten aus Edelstahl mit einer Aluminiumrakel gezogen, danach bei Raumtemperatur 2 Minuten bei einer relativen Luftfeuchte von 50 - 60 % an der Luft stehen gelassen und in Aceton gefällt. Nach 1 Stunde wurden die Membranen für 2 Minuten in 90°C warmes Wasser zum Tempern gelegt. Die so hergestellten Membranen wurden in den Einzellentestapparaturen I und II bei 50 bar gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung getestet. Die Ergebnisse der unter gleichen Bedingungen hergestellten Membranen (die beiden Reihen unterscheiden sich nur durch die durch unterschiedlich hohe Ränder der Gießplatten verursachte unterschiedliche Membrandicke) sind in der Tabelle 9 zusammengefaßt:

Es ist ersichtlich, wie groß die Unterschiede doch ausfallen können.

Probe	Verdampfungs- zeit	Temperzeit	Temper- temperatur	Filmdicke	Fluß	Rückhalt
Nr.	min	min	°C	mm	g/cm ² · Tag	%
1	2	2	90	0,5	3,63	91,6
2	"	"	"	-, -	4,15	94,6
3	"	"	"	-, -	18,66	94,9
4	"	"	"	-, -	4,43	97,5
5	"	"	"	-, -	10,00	97,5
6	"	"	"	-, -	25,2	76,6
7	"	"	"	-, -	20,8	97,7
8	"	"	"	-, -	21,3	41,9
9	"	"	"	-, -	41,0	86,9
10	"	"	"	-, -	21,8	95,6
11	"	"	"	-, -	16,9	50,9
12	"	"	"	0,1 -0,12	60,4	40,8
13	"	"	"	0,1 -0,11	77,0	57,4
14	"	"	"	0,1 -0,11	32,3	96,7
15	"	"	"	0,1 -0,11	17,7	96,2
16	"	"	"	0,11-0,12	24,6	90,7
17	"	"	"	0,12-0,14	19,6	83,0
18	"	"	"	0,11-0,12	6,3	97,9
19	"	"	"	0,08-0,10	2,6	96,7
20	"	"	"	0,11-0,13	19,5	98,7
21	"	"	"	0,11	18,6	98,2
22	"	"	"	0,1	30,7	93,7
23	"	"	"	0,05-0,1	30,9	87,0
24	"	"	"	0,1	21,2	96,6
25	"	"	"	0,05-0,1	35,7	91,2
26	"	"	"	0,12-0,13	13,6	97,5
27	"	"	"	0,06-0,08	108,0	64,0
28	"	"	"	0,12-0,13	11,5	91,0
29	"	"	"	0,06-0,08	63,8	83,9
30	"	"	"	0,10-0,12	18,8	95,5

Tabelle 9 Fluß und Rückhalt von unter gleichen Bedingungen hergestellten Celluloseacetatmembranen

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Verdampfungszeit und die Temperatur verändert, während die Temperzeit mit 4 Minuten konstant blieb. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt.

Probe Nr.	Verdampfungs- zeit	Temper- zeit	Temper- temperatur	Film- dicke	Fluß	Rück- halt	Mittelwert	
	Min	Min	°C	mm	g/cm ² · Tag	%	Fluß	Rück- halt
41	2	4	88-90	0,20-0,23	34,4	95,1	41,9	95,2
42	2	4	88-90	0,19-0,21	36,5	95,3		
43	2	4	88-90	0,18-0,21	54,8	95,3		
44	2	2	98-100	0,24-0,25	1,5	93,0	1,7	93,3
45	2	2	98-100	0,22-0,23	1,8	95,7		
46	2	2	98-100	0,20-0,24	1,8	91,1		
47	0,5	4	88-90	0,19-0,27	13,8	98,5	12,9	98,2
48	0,5	4	88-90	0,19-0,24	16,2	97,8		
49	0,5	4	88-90	0,13-0,18	8,6	98,3		
50	1	4	88-90	0,27-0,28	29,1	98,3	42,7	97,8
51	1	4	88-90	0,25-0,27	44,7	97,8		
52	1	4	88-90	0,25-0,26	48,5	98,2		
53	1	4	88-90	0,22-0,25	37,0	97,5		
54	1	4	88-90	0,21-0,24	44,9	97,1		
55	1	4	88-90	0,22-0,25	41,8	97,7		
56	1	4	72-74	0,24-0,26	238,1	46,0	201,2	41,9
57	1	4	72-74	0,24-0,26	267,4	20,4		
58	1	4	72-74	0,24-0,27	226,9	46,0		
59	1	4	72-74	0,24-0,28	198,8	33,9		
60	1	4	72-74	0,26-0,29	140,8	49,2		
61	1	4	72-74	0,25-0,28	135,3	55,8		
62	1	4	79-80	0,24-0,27	72,1	95,3	83,1	92,7
63	1	4	79-80	0,23-0,25	84,8	91,5		
64	1	4	79-80	0,22-0,25	95,7	91,3		
65	1	4	79-80	0,25-0,28	70,1	95,1		
66	1	4	79-80	0,24-0,27	86,5	89,8		
67	1	4	79-80	0,25-0,28	78,8	93,3		
68	1	-	-	0,23-0,25	435,0	2,8	445	2,6
69	1	-	-	0,23-0,24	421,0	3,2		
70	1	-	-	0,22-0,24	399,0	1,9		
71	1	-	-	0,23-0,26	494,0	2,5		
72	1	-	-	0,21-0,24	462,0	2,6		
73	1	-	-	0,22-0,24	458,0	2,8		
74	1	4	86,5-87,5	0,25-0,28	18,4	98,4	19,4	98
75	1	4	86,5-87,5	0,23-0,26	22,5	96,4		
76	1	4	86,5-87,5	0,23-0,26	17,5	98,6		
77	1	4	86,5-87,5	0,24-0,27	16,8	98,8		
78	1	4	86,5-87,5	0,22-0,26	21,5	97,5		
79	1	4	86,5-87,5	0,23-0,26	19,5	98,5		

Tabelle 10 Einfluß der Verdampfungszeit und Tempertemperatur auf die Eigenschaften von Celluloseacetatmembranen.

Tabelle 10 Fortsetzung

Verdampfungs- zeit		Temper- zeit	Temper- temperatur	Film- dicke	Fluß	Rück- halt	Mittelwert	
Probe Nr.	Min	Min	°C	mm	g/cm ² Tag	%	g/cm ² Tag	Rück- halt
Dünnere Filme								
80	2	4	90	0,07-0,08	56,7	61,9	26,7	67,1
81	2	4	90	0,07-0,08	19,1	56,3		
82	2	4	90	0,07-0,08	17,9	71,3		
83	2	4	90	0,06-0,07	31,7	68,1		
84	2	4	90	0,06-0,07	24,4	65,7		
85	2	4	90	0,07-0,09	10,1	79,4		
86	3	2	90	0,10-0,13	13,4	96,9	11,5	97,3
87	3	2	90	0,10-0,11	8,9	97,6		

Aus der Tabelle 10 ist ersichtlich, daß bei den ungetemperten Membranen der Fluß sehr hoch ist, der Rückhalt hingegen klein ist /Nr. 68-73/. Durch das Tempern bei Temperaturen von 72-74°C wird ein Anstieg des Rückhaltes auf 40% erreicht, begleitet von einer Verminderung des Flusses. Beim Tempern bei 80 - 90°C steigt der Rückhalt im allgemeinen auf über 90%. Es zeigte sich, daß beim Tempern bei noch höheren Temperaturen (98-100°C), Nr. -44-46) der Rückhalt zwar gut ist, der Fluß jedoch unverhältnismäßig stark abnimmt. Die Ergebnisse machen deutlich, daß die Membrandicke nicht entscheidend ist für die Leistung (Permeatsromdichte und Rückhalt) der Membranen, sondern daß es auf den Grad der Asymmetrie bzw. auf die Dicke der aktiven dünnen Oberflächenschicht ankommt. Die Membrandicke ist für die mechanische Stabilität der Membran wichtig. So kann die Permeatsromdichte von dünneren Membranen niedriger sein als die von dickeren Membranen.

Die nächste Versuchsreihe sollte zeigen, ob eine Verdampfungszeit von 30 Sekunden ausreicht, um noch Membranen mit hohem Rückhalt und guten Flüssen herzustellen. Die Membranen wurden in der Dreizellenapparatur gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung bei 50 bar getestet. Die durchschnittliche Dicke der Membran betrug 0,22±0,02 mm. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 11 zusammengefaßt.

Nr.	Verdamp- fungs- zeit	Eisbad- fällung	Temper- zeit	Tempe- ratur	Schrumpfung beim Tempern	Wasser- gehalt der Membranen	Fluß	Rückhalt			
	sec	°C	h	Min	°C	%	%	g/cm ² Tag	MW	%	MW
100	30	22,5	1/2	4	84,5-85,5	2,9	65,6	20,5	28,1	98,1	96,3
101								26,2		97,2	
102								25,0		97,6	
103								24,6		97,4	
104								36,5		91,2	
106								35,8		96,3	
107	30	22,5	1/2	-	-	-	68,4	478,7	500,0	3,1	2,5
108								523,6		1,8	
109								482,6		1,5	
110								437,7		3,9	
111								554,0		2,3	
112								523,6		2,3	
113	30	21	1/2	4	88 -88,5	3,5-4	66,0	25,5	28,6	97,9	95,9
114								29,4		96,7	
114								38,0		97,4	
116								27,1		97,8	
117								28,4		89,2	
118								22,9		96,8	
119	30	22	1/2	4	88,5-89,5	4	64,2	12,6	18,8	98,4	94,3
120								16,9		82,2	
121								15,0		98,1	
122								18,4		98,9	
123								25,9		90,1	
124								23,8		98,2	
125	60	19-20	1/2	4	87,5-88,0	7-8	43,5	45,6	49,2	89,3	84,6
126								47,4		82,2	
127								51,7		81,9	
128								49,2		85,9	
129								62,9		73,2	
130								38,5		94,8	
131	30	21,5	1/2	4	86,5-87,0	4	65,5	33,0	27,4	98,1	97,7
132								35,1		97,1	
133								23,2		98,3	
134								24,0		97,7	
135								26,0		96,5	
136								23,2		98,5	

Tabelle 11 Einfluß der Verdampfungszeit und der Tempertemperatur auf den Fluß und Rückhalt von Celluloseacetatmembranen.

Wie aus der Tabelle 11 ersichtlich ist, lassen sich gut reproduzierbare Celluloseacetatmembranen herstellen, deren Fluß bei ca. $30 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{Tag}$ und deren Rückhalt gegenüber einer 0,5 Gew%igen wässrigen NaCl-Lösung bei etwa 98% liegt. Die Versuche zeigten auch, daß die Verdampfungszeit, nach dem Gießen der Filme, mit 30 Sekunden ausreichend ist, um gute Membranleistungen zu garantieren. Diese Erkenntnis ist bei der kontinuierlichen Beschichtung von praktischer Bedeutung, da sie es gestattet, den Weg zwischen Beschichtungskopf und Fällbad klein zu halten. Der Wassergehalt der hier getesteten Celluloseacetatmembranen liegt zwischen 64 und 69 Gew%. Die Schrumpfung beim Tempern beträgt im allgemeinen 3 bis 4 %, wodurch der Rückhalt des Kochsalzes unter Verminderung des Flusses erst ermöglicht wird.

13. DIE APPARATUR ZUR BESCHICHTUNG VON GARNEN

Für das Beschichten von Fäden und Garnen ist in Abb. 12 die Apparatur schematisch dargestellt. Aus dem Vorratsgefäß (1) wird die Lösung mit der Pumpe (2) in den Beschichtungskopf (4) gepumpt. Die Lösung zum Beschichten befindet sich im Vorratsgefäß unter einem Stickstoffpolster. Ein Sicherheitsventil (3) schützt vor Überdruck. Das Garn oder die Schnur ist auf einer Spule (6) in einer Spulenhalterung befestigt und wird über die Fadenführung (7) in den Beschichtungskopf befördert. Im Beschichtungskopf erfolgt die Beschichtung des Garnes und in der Düse wird diese auf einen einheitlichen Durchmesser gebracht. Die Geschwindigkeit der Garnebewegung läßt sich stufenlos über den Motor (8) regeln, während die Dicke der Beschichtung durch den Kolbenhub der Pumpe (2) und durch die Düsenöffnung in dem Beschichtungskopf (4) eingestellt werden kann. Der Aufbau des Beschichtungskopfes und die Garnführung sollen anhand der Zeichnung (Abb. 13) erläutert werden. Das Garn wird durch den Trichter des Bauteiles A hindurchgeführt und nachher durch die Düse des Teilstückes B. Danach werden die Teile B und A miteinander verschraubt und in das Teil C eingeschraubt. Das Garn wird durch die Teilstücke D und E gezogen. Anschließend werden die Teile miteinander verschraubt, wie in der Abb. 14 ersichtlich. Die Bauteile A und B ermöglichen einen leichten Garnttransport ohne großen Widerstand und trennen das Garn von der Beschichtungsmasse. Die Garnführung B und die Beschichtungsdüse E sind so konstruiert, daß nach einem Baukastensystem bei vorgegebener Garnstärke die Dicke der Beschichtung bestimmt werden kann, durch die Wahl folgender Durchmesser:

ϕ_1 -Durchmesser der Garnführung : 2,1 ; 1,8 ; 1,1 ; 0,5 ;
 ϕ_2 -Durchmesser der Beschichtungsdüse : 2,6 ; 2,0 ; 1,5 ; 1,3 ; 0,9

Die Durchmesser der Beschichtungsdüse E wurden jeweils so gewählt, daß die Dicke der Beschichtung zwischen 0,2 und 0,3 mm betrug. Bei den Versuchen wurde nur die Celluloseacetatlösung Nr. 7 der folgenden Zusammensetzung verwendet:

Celluloseacetat	25 Gew%
Formamid	30 Gew%
Aceton	45 Gew%

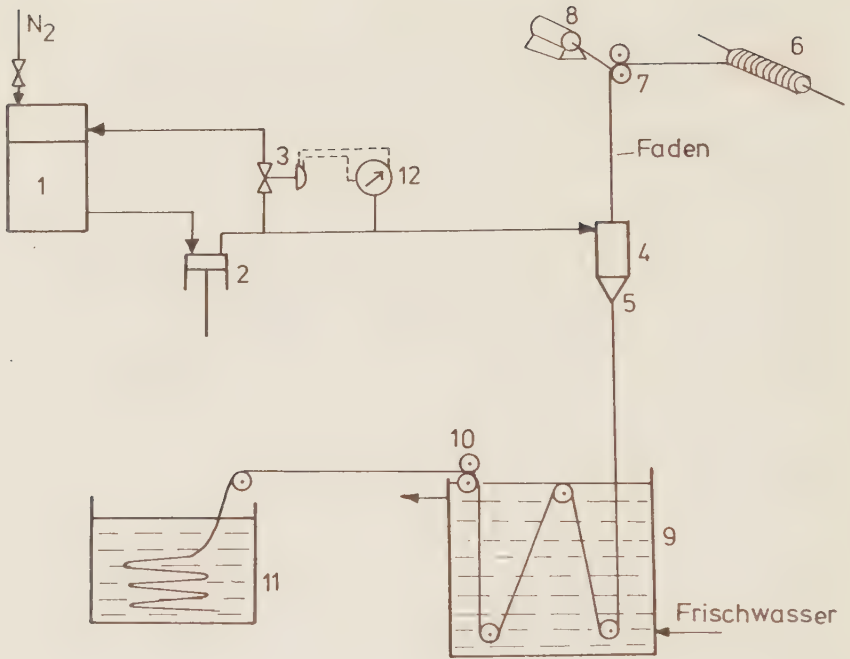


Abb. 12 Schema der Apparatur zum Beschichten von Fäden und Garnen

- 1 - Vorratsbehälter - 1 L Inhalt
- 2 - Dosier-Kolbenpumpe (Lewa-Leonberg) mit Bourdon-Pulsationsdämpfer
- 3 - Elektromagnetventil (Drumag, Säckingen)
- 4 - Beschichtungskopf
- 5 - Beschichtungsdüse
- 6 - Spule
- 7 - Führung auf Rollen
- 8 - Motor+ Getriebe (Multifix, Labor-Center, Nürnberg)
- 9 - Fällbad
- 10 - Fadenführung
- 11 - Ablage
- 12 - Manometer

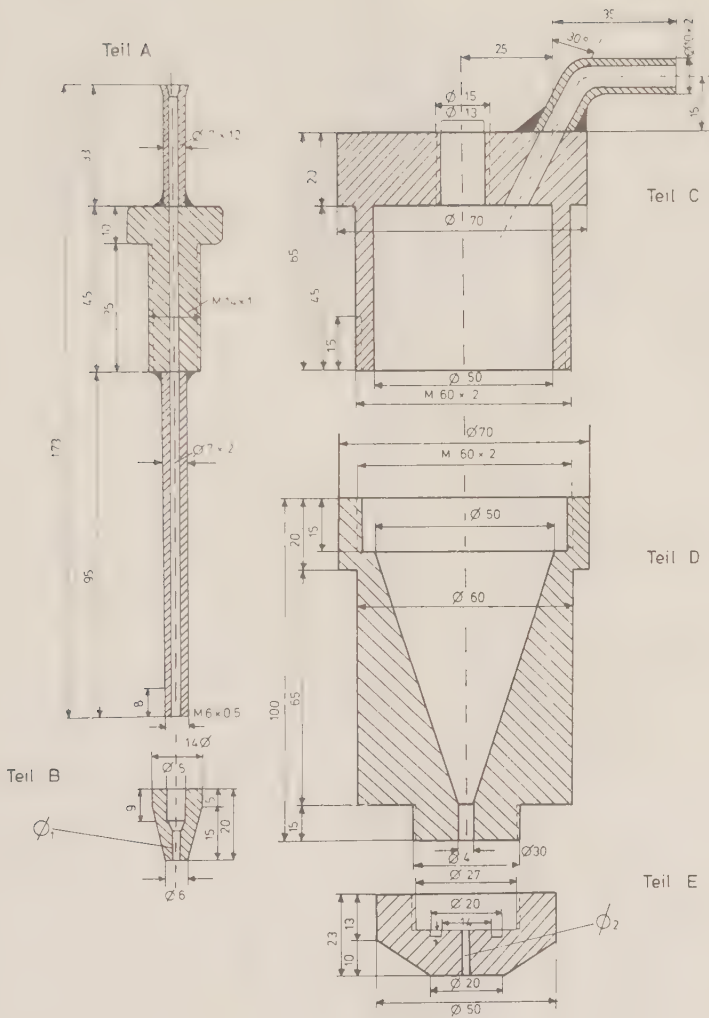


Abb. 13: Bauteile des Beschichtungskopfes

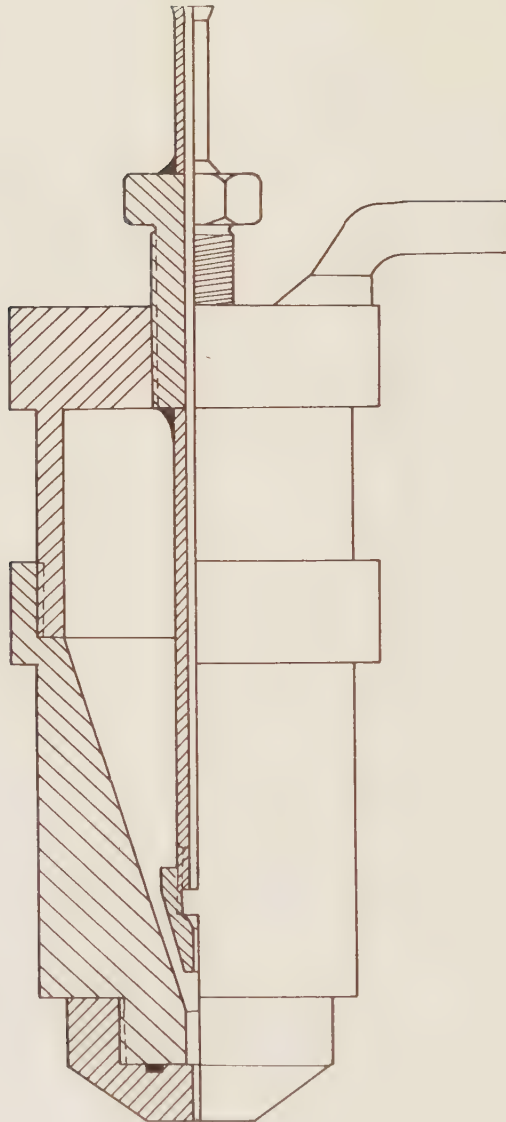


Abb. 14: Der Beschichtungskopf

Die in der Tabelle 2 angeführten Garne wurden zum Beschichten verwendet:

Materialbezeichnung	Charakteristika	Hersteller	Durchmesser [mm]
1) Polyäthylenschnur	Ø 1,7 mm	unbekannt	~ 1,7
2) Polyäthylenschnur	Ø 1 mm	unbekannt	~ 1,0
3) Rhodia-Filament (Cellulose	dtex 133 f.41 Z.S.	Rhodiaceta	~ 0,25
4) " 2,5-Acetat)	dtex 167 f.41 Z.S.	Freiburg	~ 0,4
5) Trevira-Filamentgarn	dtex 1100f.200x3x4	Hoechst AG Werk Bobingen	~ 2
6) "	dtex 1100f.200x3x3	"	~ 1,5-1,6
7) "	dtex 1100f.200x2x3	"	~ 0,8-1

Tabelle 12 Zum Beschichten verwendete Garne und Schnüre

Bei den Rhodiafilamenten war es schwierig, einen Durchmesser zu bestimmen, da es sich nur um gebündelte Filamente handelt, die untereinander nicht verfestigt sind. Bei allen Garnen ist der Durchmesser nur als Anhaltswert zu betrachten, da es sich nie um exakt kreisförmige Querschnitte handelt. Zunächst wurden Versuche ohne eine mechanische Beförderung des beschichteten Garnes nach dem Verlassen des Spinnkopfes gemacht. Das Garn wurde senkrecht nach unten gezogen und in 1,5 m lange Stücke zerschnitten, die nach einer Verdampfungszeit von einer Minute zur Fällung in ein Wasserbad gelegt wurden. Danach wurden die beschichteten Garne zum Tempern für 4 Minuten in ein Wasserbad bei einer Temperatur von 88-90 °C gelegt. Nach dem Abschluß der Vorversuche wurde eine mechanische Beförderung durch das Fällbad (9) auf Rollen und über die Führung (10) mit Motor und Getriebe vorgesehen. Die Vorversuche ergaben, daß die Rhodiafilamente (Nr. 3 und 4 in der Tabelle 12) sich nicht gut zur Beschichtung eignen, weil der Filamentverbund zu locker ist. Dadurch ergeben sich dauernd wechselnde Querschnitte, die ein einheitliches Beschichten nicht zulassen. Auch eine Verklebung dieser Filamente brachte keine Verbesserung. Es zeigte sich, daß die Beschichtung nach dem Füllen und Tempern hart war und keine Belastung durch zu starkes Biegen vertrug. Bei zu starkem Biegen sprangen Teile der Beschichtung ab. Die Betrachtung der Querschnitte zeigte, daß das Celluloseacetat unterschied-

lich tief in das Garn eingedrungen war. Die Garne mit einer mittleren Stärke von 0,9 - 1 mm waren am besten zu handhaben. Desgleichen zeigten die Vorversuche, daß Schichtdicken unter 0,15 mm zu mangelhafter Beschichtung führten. Der Hub der Dosierungspumpe wird so eingestellt, daß eine etwas größere Menge der Beschichtungslösung gefördert wird als vorgesehen. Bei größeren Beschichtungsdicken als 0,25 - 0,3 mm ergeben sich bei den gewählten Garngeschwindigkeiten ($0,8 \text{ m/min} = 1,33 - 1,35 \text{ cm/sec}$) Komplikationen, die darin bestehen, daß ein Teil der Gießlösungen am Garn herunterfließt und zu Verdickungen bzw. Verdünnungen der Beschichtung und zur Störung in der Ausbildung der asymmetrischen Schicht führt. Die Verdampfungsstrecke d.h. der Abstand zwischen Beschichtungskopf und Fällbad konnte bis zu zwei Meter lang sein. Im Fällbad wurde bei der Führung über die Umlenkrollen Abrieb festgestellt. Eine Führung nach der Beschichtungsdüse mittels Wassertransport wurde ausprobiert, um Abrieb zu vermeiden und die Verdampfungsstrecke mit warmer Luft beheizt, damit die asymmetrische Schicht sich rascher ausbildet. Bei diesen Versuchen konnte festgestellt werden, daß durch die Wasserströmung der Film von dem Garn gerissen wurde, weil die Schichten unter dem dünnen Film noch nicht verfestigt waren. In der Apparatur zur Beschichtung von Garnen mit Celluloseacetat wurden die Polyäthylenschnur [Nr.2, Tabelle 12] und das Treviragarn [Nr.7, Tabelle 12] beschichtet. Es wurden Beschichtungsdüsen mit dem Durchmesser 1,3 und 1,5 mm verwendet. Die Garnführung hatte den Durchmesser 1,1 mm. Bei der Beschichtung zeigte es sich, daß diese am gleichmäßigsten war, wenn auf das Garn eine Spannung einwirkte. Die Ergebnisse der Beschichtung sind in der Tabelle 13 zusammengefaßt.

Nr.	$\varnothing$ [mm]	Düse [mm]	Schichtdicke nach dem Füllen [mm]	Fläche eines im langen Stückes [cm ²]
Nr. 2A Polyäthylenschnur	$\varnothing \sim 1$	1,3	0,15	41
Nr. 2B "	$\varnothing \sim 1$	1,3	0,25	47
Nr. 7A Trevira	$\varnothing \sim 0,9$	1,3	0,2	41
Nr. 7B "	$\varnothing \sim 0,9$	1,5	0,3	47

Tabelle 13 Schichtdicken der beschichteten Garne (Schlauchmembranen)

Nach dem Beschichten wurden die Garne in Wasser gefällt und nach 30 Minuten im Temperbad bei 84 - 88 °C über 4 Minuten thermisch nachbehandelt. Die auf diese Weise hergestellten beschichteten Garne (Schlauchmembranen) wurden in einer Umlaufapparatur auf ihren Fluß und Rückhalt gegenüber einer 0,5 Gew%igen NaCl-Lösung getestet.

14. DIE UMLAUFAPPARATUR ZUM TESTEN DER SCHLAUCHMEMBRANEN

Die Umlaufapparatur ist aus Edelstahl 1.4571 gebaut und für Drücke bis 120 bar bei einer Temperatur von 70 °C ausgelegt. In Abb. 15 ist eine schematische Darstellung der Apparatur zu sehen. Nach dem Füllen der Apparatur mit der Testlösung (Fassungsvermögen ~ 14 l) wird der Druck im System mittels eines Gaspolsters im Vorratsgefäß (2) geschaffen und aufrechterhalten. Eine Kreislaspumpe mit Spaltröhrenmotor (3) (Druckausführung) mit einem Fördervolumen von bis zu 3 m³/h wälzt die Lösung um. Die Wärme, die in der Spaltröhrenpumpe entsteht, wird an die Lösung abgegeben und im Rohr-in Rohr-Wärmeaustauscher (8) abgeführt. Die Temperatur der Lösung wird über die Thermoelemente (15) gemessen und auf einem 12-Punkt-Schreiber (Hartmann & Braun) aufgezeichnet. Der Druck wird über ein Manometer mit Ferngeber (11) gemessen und aufgezeichnet. Das Manometer hat gleichzeitig eine Überwachungs- und Schutzfunktion für die Apparatur. Beim Ansteigen des Druckes, was bei einem Ausfall des Wärmetauschers, wodurch die Wärme, die in der Spaltröhrenpumpe entsteht, nicht mehr abgeführt wird, geschehen kann, schaltet ein Regelkreis die Pumpe ab. Bei einem Abfall des Druckes wird gleichfalls abgeschaltet. Die Kugelhähne (4) gestatten auf einfache Art und Weise die Regelung des Durchflusses vorzunehmen, welcher im Durchflußmesser [Rotameter] (5) angezeigt wird. Der Durchflußmesser hatte einen Anzeigebereich von 100 - 1000 l/h. Das Vorratsgefäß (9) und die Dosierpumpe (10) dienen dazu, die Permeationsverluste im Kreislauf aufzufüllen. Am Vorratsgefäß (2) sind Sichtzellen (13) angebracht, die zur Beobachtung des jeweiligen Flüssigkeitsstandes dienen. Eine Aufnahme der Umlaufapparatur ist in der Abb. 16 zu sehen.

Die Verbindungsrohre der Apparatur hatten die Nennwerte 15 mm. Beim Zusammenbau der Apparatur wurden Armaturen von Ermeto [Bielefeld] verwendet. In dieser Apparatur sollte das Langzeitverhalten der Membranen, und der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Leistung der Membranen untersucht werden. Alle angeführten Schlauchmembranen wurden bei 50 bar Differenzdruck gegenüber einer 0,5 Gew% NaCl-Lösung getestet.

In der Abb. 17 ist der Zusammenbau der Modulrohre 6 und 7 zu sehen. Die Nennweite der Modulrohre beträgt 50 mm. Die Modulrohre sind mit

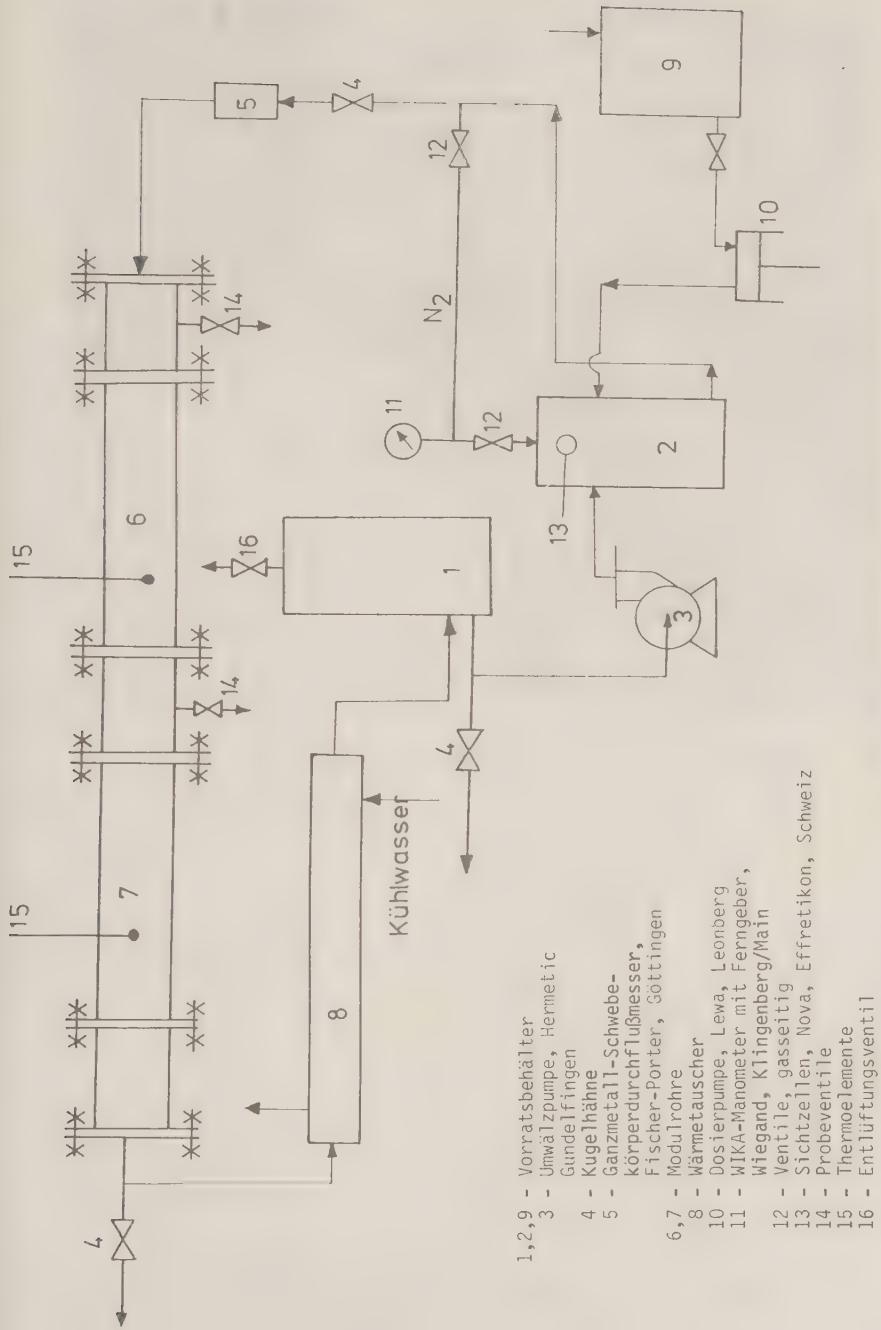


Abb. 15: Schematische Darstellung der Umlaufapparat

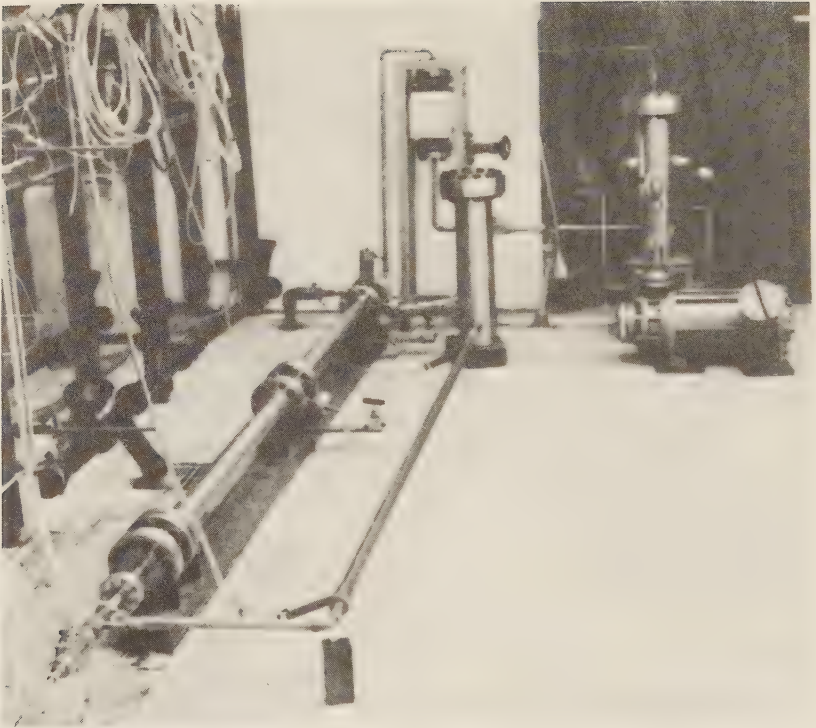


Abb. 16: Die Umlaufapparatur zum Testen von Schlauch- und Hohl-
fasermembranen

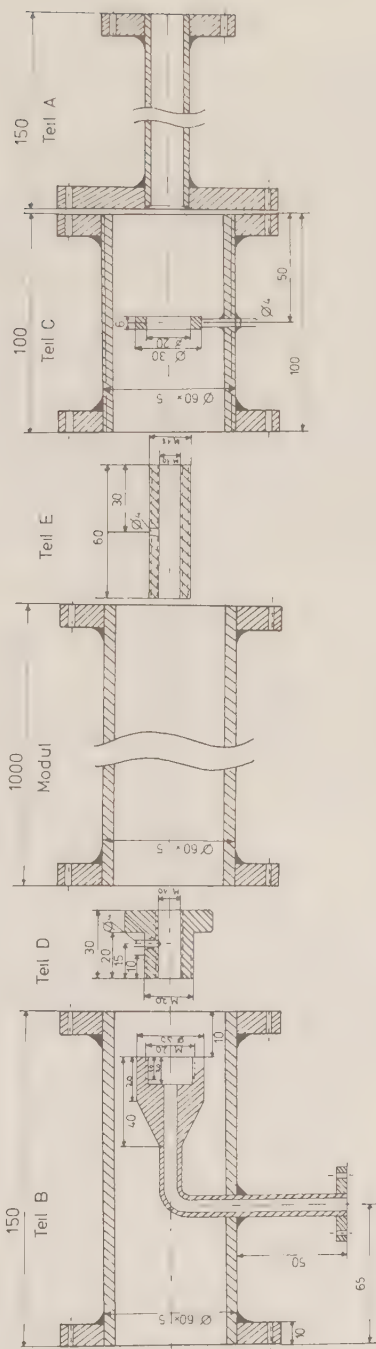
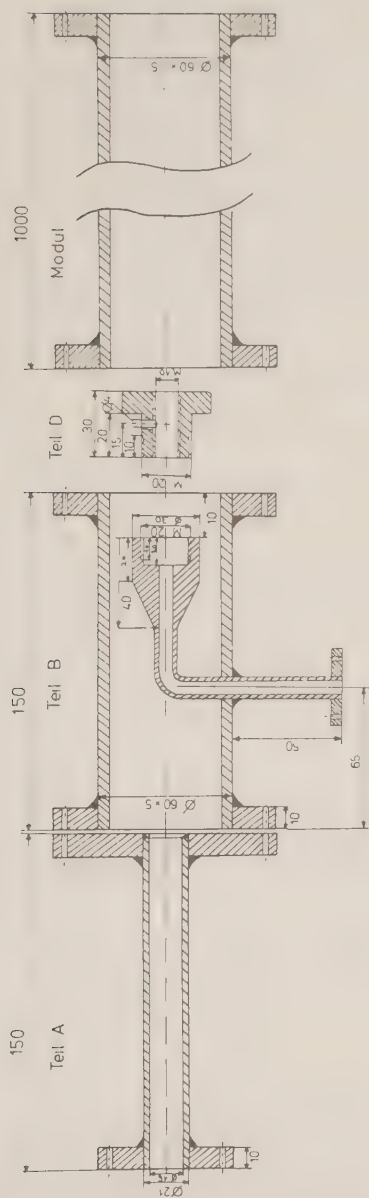


Abb. 17: Zusammenbau der Modulrohre

Flanschen versehen, die mit Nut und Feder mit Hilfe von O-Ring-Dichtungen aus Perbunan abdichten. Damit wurde die Verbindung untereinander und den Verbindungsstücken A, B und C hergestellt. Die Endflansche hatten eine Bohrung an die die Rohre mit Nennweite 15 mm angeschweißt wurden. Die Verschraubung erlaubte ein leichtes Austauschen der zu testenden Membranbündel oder Schlauchmembranen. Die Bauteile D und E dienten zur Befestigung der Membranen. Es wurde jeweils eine einzelne Schlauchmembran an beiden Enden befestigt und zwar wurden die Enden der Schlauchmembran durch die Teile D und E gezogen und mit einer Gießmasse verklebt. Das Teil D wurde dann im Mittelstück des Teiles B eingeschraubt und mittels einer Gummidichtung abgedichtet. Das andere Ende wurde im Inneren des Teilstückes C so befestigt, daß die Schlauchmembranen in der Mitte des Rohres liegen, ohne jedoch durch Zug beansprucht zu werden. Als Gießmasse zum Einbetten der Membranen wurden Araldite[®] der Ciba-Geigy-AG eingesetzt. Die Gießmasse mußte mehrere Bedingungen erfüllen:

- a) Ihre Viskosität muß sehr hoch sein, damit nach dem Gießen die Masse nicht zerfließen kann,
- b) sie muß kalt aushärten auch in Gegenwart von Wasser, weil die Membranen nicht austrocknen dürfen,
- c) die ausgehärtete Gießmasse muß einem Druck von 50 bar widerstehen und gut abdichten. Folgende Mischung von Aralditen[®] erwies sich, sowohl für die Schlauchmembranen als auch für die Hohlfasermembranen als geeignet:

15 Teile Bindemittel B₂
 2,5 Teile Gießharz G₂
 1 Teil Katalysator H₂

Für die Modulrohre 6 und 7 war eine Ausführung aus Acrylglas gefertigt worden, um die Strömungsverhältnisse im Rohr beobachten zu können. Es zeigte sich, daß die Konstruktion der Membranbefestigung keine störenden Einlaufeffekte verursachte.

14.1. Berechnung der Reynoldszahlen

Da Flüssigkeiten praktisch inkompressibel sind, ist die Reynoldszahl mit den Daten für die 0,5 Gew%ige wässrige NaCl-Lösung bei 1 bar und 25 °C zu berechnen /81/:

$$\begin{aligned} \gamma &= 0,9009 \cdot 10^{-2} [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad \text{oder} \quad 0,9009 \cdot 10^{-6} [\text{m}^2/\text{sec}] \\ \rho &= 1,001 [\text{g/cm}^3] \quad \quad \quad \text{oder} \quad 1001, [\text{kg/m}^3] \end{aligned}$$

Die für die verschiedenen Volumengeschwindigkeiten im Modulrohr ($d = 50 \text{ mm}$) berechneten Reynoldszahlen sind in der Tabelle 15 zusammengefaßt:

	Q	ω	$\text{Re} = \frac{\omega \cdot d}{\gamma}$
	m^3/h	m/s	-
1	0,1	0,014	777
2	0,2	0,028	1554
3	0,3	0,042	2331
4	0,4	0,056	3108
5	0,5	0,070	3885
6	0,6	0,084	4662
7	0,7	0,098	5439
8	0,8	0,112	6216
9	0,9	0,126	6993
10	1,0	0,140	7770

Tabelle 15 Berechnete Reynoldszahlen

Am Beispiel der Membran Nr.7A (Seite 69) soll der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf den Fluß und Rückhalt der Membran erläutert werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 16 aufgeführt und in Abb. 18 graphisch dargestellt.

	Q	ω	Re-Zahl	Fluß (F)	Rückhalt	F/F_0	Permeations- stromdichte
	m ³ /h	m/s		g/Tag	%		g/cm ² Tag
1	0,1	0,014	777	$F_0 = 527$	40	1	12,9
2	0,2	0,028	1554	553	50	1,05	13,5
3	0,3	0,042	2331	574	52	1,09	14,0
4	0,4	0,056	3108	579	53	1,1	14,1
5	0,5	0,070	3885	585	54,5	1,11	14,3
6	0,6	0,084	4662	598	55	1,135	14,6
7	0,7	0,098	5439	606	55	1,15	14,8
8	0,8	0,112	6216	616,6	55	1,17	15,0
9	0,9	0,126	6993	629,7	55	1,195	15,4
10	1,0	0,140	7770	632	55	1,2	15,4

Tabelle 16 Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf Fluß und Rückhalt der Schlauchmembranen

Jeweils 24 Stunden wurde ein Versuch bei konstantem Durchfluß gefahren. Das erhaltene Permeat wurde gewogen und in den Vorratsbehälter 1 (Abb. 15) zurückgegeben, um die Konzentration der Ausgangslösung nicht zu verändern. Die Fläche der Schlauchmembran Nr. 7/A betrug ungefähr 41 cm², so daß eine Filtrationsstromdichte [cm³/cm²·Tag] von 527/41 ~ 12,9 für den Versuch 1 erhalten wurde. Die Bestimmung der Fläche der Schlauchmembranen ergibt nur ungenaue Werte, so daß in der Abb. 18 das Verhältnis F/F_0 (der relative Permeatfluß) als Ordinate aufgetragen wird um Ergebnisse unabhängig von der Membranfläche vergleichen zu können. Der relative Permeatfluß ist das Verhältnis des jeweiligen Permeatflusses zum Permeatfluß bei der kleinsten Reynoldszahl. Diese Auftragsweise gestattet die Änderung der Permeatsstromdichte mit der Reynoldszahl auch mit anderen Experimenten zu vergleichen. Aus Abb. 18 geht hervor, daß der Fluß mit zunehmenden Reynoldszahlen zunimmt, wobei der Anstieg bis zu einer Reynoldszahl von 3000 größer ist, als im Bereich größerer Reynoldszahlen. Der Rückhalt ist im Bereich kleiner Reynoldszahlen geringer als im Bereich größerer Reynoldszahlen. Der Rückhalt nimmt bei kleinen Reynoldszahlen mit der Strömungsgeschwindigkeit zu und erreicht bei Reynoldszahlen größer 4000 einen konstanten Wert. Alle weiteren Membranschläuche

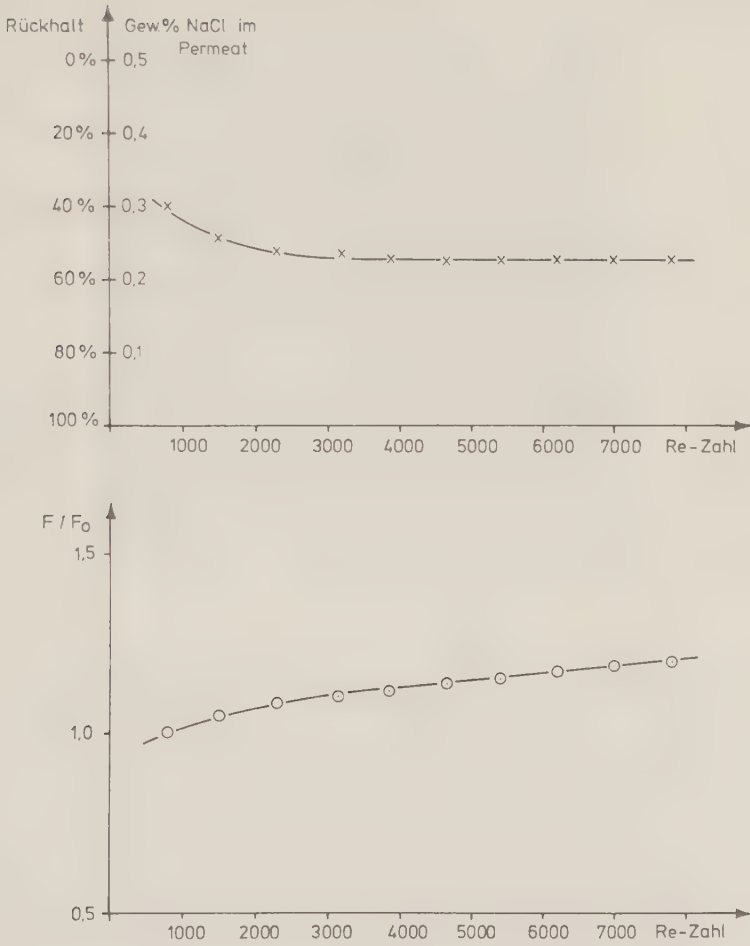


Abb. 18 Einfluß der Strömung (Re-Zahl) auf Rückhalt und Permeation einer Celluloseacetatmembran (Nr. 7A) bei 50 bar und 20°C

wurden bei einer Reynoldszahl von ~ 6200 (umgepumpte Lösung $-0,8 \text{ m}^3/\text{h}$) und bei einer Reynoldszahl von ~ 1500 (umgepumpte Lösung $-0,2 \text{ m}^3/\text{h}$) untersucht, um einmal im Bereich hoher beziehungsweise niedriger Reynoldszahlen zu messen.

Membran		Re ~ 1500			Re ~ 6200			
Nr.	Fläche	Fluß (F_o)	Permea- tions- strom- dichte	Rückhalt	Fluß (F)	Permea- tions- strom- dichte	Rückhalt	F/ F_o
	cm^2	g/Tag	$\text{g}/\text{cm}^2\text{Tg.}$	%	g/Tag	$\text{g}/\text{cm}^2\text{Tg.}$	%	
2A	41	881	21,5	30	951	23,2	33	1,08
2B	47	672	14,3	39	766	16,3	45	1,14
7A	41	553	13,5	50	616,6	15,0	55	1,115
7B	47	521	11,1	52	575	12,2	56	1,10

Tabelle 17 Fluß und Rückhalt für die verschiedenen Schlauchmembranen bei Reynoldszahlen 1500 bzw. 6200.

Versuche, die zwei bis drei Wochen dauerten zeigten, daß die Leistung und der Rückhalt über diese Zeitspanne annähernd konstant blieben. Bei längerer Dauer trat meistens eine sprungartige Leistungssteigerung bei starker Abnahme des Rückhaltes ein, was immer auf Verletzung der Membran zurückzuführen war. Das Celluloseacetat zeigte Sprünge, blätterte vom Trägermaterial ab. Auch Zugaben von Dioxan (in Mengen von 1 - 5 %, bezogen auf die Gießlösung) änderten das Problem nicht. In keinem Fall wurde ein Rückhalt erreicht, der besser war als 55 - 60 %. Daß der Rückhalt nicht größer war, kann möglicherweise darauf zurückzuführen sein, daß die Schrumpfung beim Tempern (bei Celluloseacetatflächmembranen betrug die Schrumpfung ~ 4 %) durch das Trägergarn behindert wird oder daß dabei feinste Risse auftreten, die sich später erweitern. Nichtgetemperte Schlauchmembranen hatten erwartungsgemäß große Flüsse bei Rückhalten kleiner 5 %.



Abb. 19: Beschädigte Celluloseacetatschlauchmembran

Die Beschichtungsversuche an Garnen haben gezeigt, daß es prinzipiell möglich ist, diese Art von Schlauchmembranen herzustellen und der Abfluß des Permeates durch die Filamente des Garnes gelingt. Die Verwendung von Cellulose-2,5-acetat ergab, daß die Haftung des Cellulose-2,5-acetats auf der Stütz- und Trägerschicht nicht ausreichend war um zu einem befriedigenden Langzeitverhalten der Membran zu führen. Aus der Reifenherstellung ist bekannt, daß es viele Möglichkeiten gibt, die Haftung auf einem Trägerfaden zu verbessern. So werden z.B. die Fäden mit Harzen behandelt, die zu einem guten Haften des aufgetragenen Materials (Kautschuk) führen. Diese Möglichkeit die Haftung des Membranmaterials durch eine Vorbehandlung der Garne zu verbessern wurde nicht weiter untersucht. Vielmehr sollten für Polyvinylalkohol verschiedene Vernetzungssysteme untersucht werden um festzustellen, ob diese Vernetzungssysteme zur Herstellung von brauchbaren Membranen geeignet sind und vielleicht auch zum Herstellen von Schlauchmembranen oder Hohl-

fasermembranen in Frage kommen. Dabei würde das Vernetzungssystem nicht nur den Polyvinylalkohol vernetzen, sondern auch zur Vernetzung und dadurch zu guter Haftung mit dem Substrat führen können.

15. TESTEN VON GEBÜNDELTEN HOHLFASERN IN DER UMLAUFAPPARATUR

Als Vergleich zum Verhalten von Schlauchmembranen in der Umlaufapparatur wurden noch Versuche mit Hohlfasern angestellt. Hierbei sollte der Einfluß der Strömung, der Dicke des Hohlfaserbündels und der Art seiner Befestigung auf den Permeatfluß in der Reversosmose untersucht werden.

Gleichzeitig sollte ein Einblick über den Einfluß der Strömungsverhältnisse auf die Verkrustung erhalten werden.

Verwendet wurden dazu im Handel befindliche Hohlfasern aus einem Perma-sepmodul[®] von Dupont.

Ein Filament hat einen Außendurchmesser von $\sim 85 \mu\text{m}$ und einen Innendurchmesser von $40 - 45 \mu\text{m}$ bei einer Wandstärke von $20 - 22 \mu\text{m}$ [Abb. 20].

Dank ihres kleinen Durchmessers sind die Hohlfasern selbsttragend und benötigen keinen Träger zur Aufnahme des Differenzdruckes.



Abb. 20: REM-Aufnahme von Hohlfasern - 1000-fache Vergrößerung

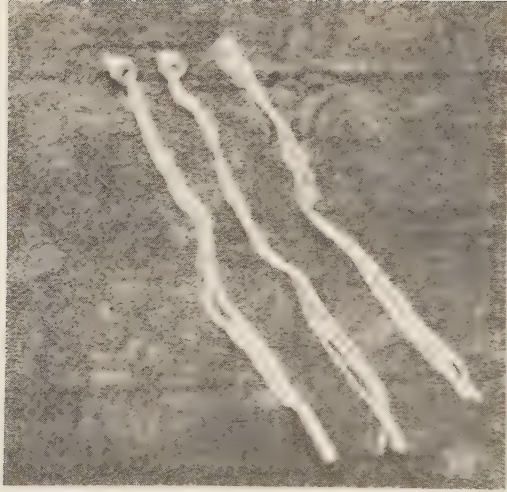


Abb. 21: Dünne Hohlfaserbündel (bis zu 200 Filamente)

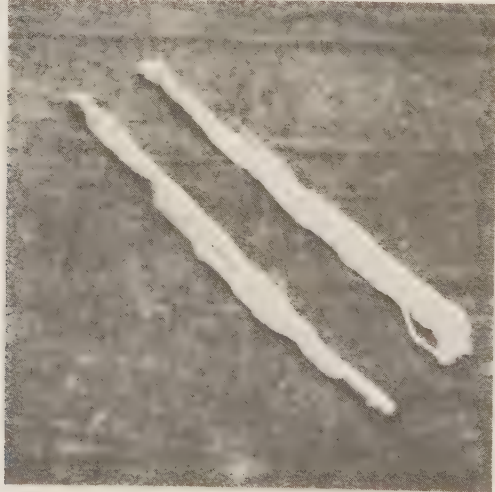


Abb. 22: Dicke Hohlfaserbündel (bis zu 2000 Filamente)

Die Filamente wurden gebündelt und an einem Ende bzw. an beiden Enden mit Hilfe von kalthärtenden Epoxidharzen verklebt. Es wurden Bündel aus etwa 200 Filamenten und aus etwa 2000 Filamenten hergestellt und verwendet [Abb. 21 und Abb. 22].

Die Hohlfasern waren 700 mm (bei den einseitig befestigten Bündeln) bzw. 650 mm (bei den beidseitig befestigten Bündeln) lang.

Zur Untersuchung der Strömungsverhältnisse in der Apparatur wurden Versuche bei Normaldruck in Rohren aus Acrylglas durchgeführt. Dabei ergab sich, daß keine Verwirbelungen am Einlauf durch die Befestigungsart der Hohlfasermembranbündel verursacht wurden. Es wurden bei zwei Reynoldszahlen Versuche durchgeführt: 1) bei einer Reynoldszahl von ~1500 und 2) bei einer Reynoldszahl von ~6200.

Die Versuchstemperatur betrug 20°C und der transmembrane Druck 40 bar. Bei höheren Drucken werden die Hohlfasern zusammengedrückt.

15.1. Testen der Hohlfaserbündel gegen Salzlösungen

Das Verhalten der Hohlfasermodule wurde gegenüber Salzlösungen untersucht, deren Zusammensetzung in etwa der Zusammensetzung des Meerwassers entsprach. In der Literatur werden unterschiedliche Zusammensetzungen für Meerwasser angegeben, was verständlich ist, weil der Salzgehalt stark schwanken kann, besonders in Küstennähe und in Binnenmeeren.

Der Gesamtsalzgehalt der Ozeane liegt zwischen 3,3 und 3,75 Gew% /110,111/.

Die Lösungen entsprachen einer Zusammensetzung wie in der Tabelle 18 für die Ozeane angegeben.

	Gew%	
	Ozeane	Mittelmeer
NaCl	2,723	3,007
MgCl ₂	0,334	0,385
MgSO ₄	0,225	0,248
CaSO ₄	0,126	0,141
KCl	0,076	0,086
MgBr ₂	0,009	0,008
CaCO ₃	0,011	0,012
H ₂ O	96,496	96,113

Tabelle 18 Zusammensetzung von Meerwasser /111/

Beim Testen der Hohlfasermembranen gegen künstliches Meerwasser wurden einige Nachteile offensichtlich. Das künstliche Meerwasser hat einen hohen osmotischen Druck (~ 27 bar), so daß bei einem maximal möglichen transmembranen Druck von 40 bar, die aktive Druckdifferenz zu klein war (anfangs maximal 13 bar, durch Aufkonzentrieren des Meerwassers immer kleiner) und die Testzeiten zu lange wurden.

Die Versuche sollten unter anderem auch Aufschluß über Verkrustungen, Verschmutzung und Ausfällung an der Membranoberfläche geben, wofür ein stärkeres Aufkonzentrieren des Meerwassers nötig ist. Das Permeat wurde täglich abgenommen und durch frische Lösung ersetzt, so daß sich die Lösung in der Apparatur aufkonzentrierte und der osmotische Druck der Lösung anstieg.

Der Testdruck von 40 bar konnte aus den eingangs erwähnten Gründen nicht weiter erhöht werden, so daß eine weitere Aufkonzentrierung (von ungefähr 3,5 Gew% auf ungefähr 4,7 Gew%) nicht möglich war. Diese Aufkonzentrierung war zu gering, um Ausfällungen an der Membranoberfläche innerhalb der Versuchsdauer von 8 Wochen zu erhalten. Darum wurde eine modifizierte Meerwasserzusammensetzung hergestellt bei der der Kochsalzgehalt auf 5g/kg reduziert wurde während die Konzentrationen der anderen Salze gleichblieben. Der Gesamtsalzgehalt der Lösung betrug 12,8 g/kg Lösung. Diese Lösung hatte einen osmotischen Druck von etwa 10 bar. Bei den mit dieser Salzlösung durchgeführten Versuchen wurde das Permeat durch frische Lösung ersetzt, so daß die Lösung aufkonzentriert wurde.

Die Krustenbilder Calciumsulfat und Calciumcarbonat führten bei dieser Aufkonzentrierung zu Ausfällungen. Nach einer Aufkonzentrierung um etwa das Dreifache, traten bereits nach 8 Wochen erste Anzeichen einer Krustenbildung auf.

Dabei konnte festgestellt werden, daß Fällungen viel früher als die Krustenbildungen auftraten.

Das Verkrusten der Membranoberfläche wird von Spuren von kolloiden Eisenhydroxiden und Siliziumdioxid stark beeinflusst. Diese fehlen im hier verwendeten synthetischen Meerwasser.

Bei Versuchen mit Salzlösungen von 0,5 Gew% NaCl mit Zusatz von 0,5 g Eisen (III)-Chlorid pro Liter Lösung, welches durch Zudosierung von Ammonium-

hydroxidlösung in kolloides Eisenoxidhydrat überführt wurde, konnten Ausfällungen an der Membranoberfläche festgestellt werden. Diese beeinflussten die Permeatleistung kaum. Möglicherweise ist die kolloide Lösung zu instabil, so daß das Eisenoxidhydrat zu schnell koaguliert und auf der Membranoberfläche Schichten lockerer Struktur bildet. In Abb. 23 ist die Oberfläche der Hohlfasern vor ihrer Verwendung in der Reversosmose und in der Abb. 24 ist die mit Eisenoxidhydrat verschmutzte Oberfläche nach einer Testzeit von 8 Wochen zu sehen. Es ist zu erkennen, daß die Oberfläche nicht einheitlich von Eisenoxidhydrat bedeckt ist. Deshalb wurde das Verhalten der Hohlfasern an einer Lösung von 0,5 Gew% NaCl, die mit $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gesättigt war, untersucht. Die Salzkonzentration entspricht in etwa einem Brackwasser.

15.2. Testen der Hohlfaserbündel gegen die mit Calziumsulfat gesättigte Brackwasserlösung

Die Löslichkeit von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Wasser beträgt bei 20°C etwa 0,2 g in 100 gr Wasser. Bei der Herstellung der gesättigten Lösung wurden 5 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu einem Liter der 0,5 Gew%igen wässrigen NaCl-Lösung gegeben und so lange gerührt bis Sättigung eingetreten war. Anschließend wurde das überschüssige $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ abfiltriert.

Erwartungsgemäß ergaben Vorversuche, bei denen in der Lösung Calziumsulfatkristalle vorhanden waren, keine Krustenbildung an der Membranoberfläche. Die Calziumsulfatkristalle dienen als Kristallisationszentren.

Bei der nächsten Versuchsreihe wurde nach Bestimmung der täglichen Permeatleistung und des Rückhaltes, das Permeat in den Vorratsbehälter zurückgegeben um ein Aufkonzentrieren der Lösung zu vermeiden. Der Rückhalt gegen Sulfationen war sehr gut. Bei Zugabe von Bariumhydroxid zum Permeat konnten keine Ausfällungen von Bariumsulfat beobachtet werden.

Die Ergebnisse dieser 9 Wochen dauernden Versuche sind in der Tabelle 19 zusammengefaßt. Um die Ergebnisse unabhängig von der Oberfläche der verwendeten Hohlfaserbündel vergleichen zu können, wurde der relative Fluß eingeführt. Der relative Fluß ist das Verhältnis des jeweiligen Permeatflusses bezogen auf den Permeatfluß der ersten Woche.

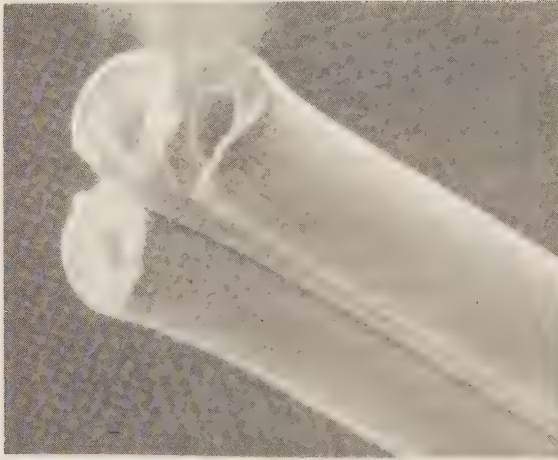


Abb. 23: Hohl-faser vor ihrer Verwendung in der Reversosmose REM-Aufnahme, Vergrößerung: 500-fach.



Abb. 24: Mit Eisenoxid verschmutzte Hohl-faser nach einer Testzeit von 8 Wochen in der RO. REM-Aufnahme, Vergrößerung: 1000 fach

Hohlfaserbündel befestigt an beiden Enden			Hohlfaserbündel befestigt an einem Ende		
Re $\sim$ 1500			Re $\sim$ 1500		
Woche	Rückhalt % (Mittelwert pro Woche)	relativer Fluß F/Fo	Woche	Rückhalt % (Mittelwert pro Woche)	relativer Fluß F/Fo
1	90	1,0	1	89,8	1,0
2	89,6	0,987	2	89,2	0,99
3	89,2	0,975	3	88,8	0,98
4	88,5	0,961	4	88,1	0,971
5	87,9	0,947	5	87,6	0,96
6	87,4	0,934	6	87,2	0,947
7	86,8	0,922	7	86,9	0,935
8	86,4	0,908	8	86,8	0,92
9	85,9	0,896	9	86,0	0,91

Re $\sim$ 6200			Re $\sim$ 6200		
Woche	Rückhalt % (Mittelwert pro Woche)	relativer Fluß F/Fo	Woche	Rückhalt % (Mittelwert pro Woche)	relativer Fluß F/Fo
1	86,2	1,0	1	88,1	1,0
2	86,1	0,992	2	87,9	0,990
3	86,1	0,984	3	87,8	0,985
4	86,0	0,977	4	87,6	0,978
5	85,8	0,971	5	87,5	0,972
6	85,7	0,963	6	87,4	0,965
7	85,6	0,955	7	87,2	0,956
8	85,4	0,946	8	87,0	0,950
9	85,3	0,938	9	87,0	0,942

Tabelle 19 Rückhalt (Mittelwerte pro Woche) und der relative Fluß von
in der Reversosmose getesteten Hohlfaserbündeln.

Bestimmung der Permeationsstromdichte

Bei der Reynoldszahl 1500 wurde bei dem beidseitig befestigten Hohl-faserbündel ein Permeatfluß von 0,135 l/Tag (Versuch 1, Tabelle 19) gemessen. Das Bündel enthielt 118 Filamente.

Die Oberfläche eines Filamentes betrug bei einer Länge von 600 mm und einem Durchmesser von 0,06 mm:

$$F_l = \pi \cdot d \cdot L = \pi \cdot 0,06 \cdot 600 = 113,1 \text{ mm}^2 = 1,13 \text{ cm}^2/\text{Filament}$$

Bei 118 Filamenten hat das Bündel eine Oberfläche von $F_l = 118 \times 1,13 = 133,3 \text{ cm}^2$.

Aus dem Permeatfluß und der Oberfläche wird die Permeatstromdichte zu 10 Liter Permeat/m².Tag erhalten.

Die Ergebnisse der Versuche die in der Tabelle 19 dargestellt sind, zeigen keine signifikanten Unterschiede im Fluß und Rückhalt, was die Art der Befestigung der Hohlfasern betrifft.

Der Rückhalt ist bei der kleineren Reynoldszahl besser als bei der größeren Reynoldszahl, fällt jedoch etwas besser zu niedrigeren Werten ab.

Der Fluß bei der höheren Reynoldszahl (~ 6200) nimmt nicht so schnell ab, wie bei der kleineren Reynoldszahl (~ 1500). Mit Hohl-faserbündel wurde in einem weiteren Versuch abwechselnd 24 Stunden in laminaren Bereich und 24 Stunden im turbulenten Bereich gearbeitet. Diese alternierende Betriebsweise ergab Verhältnisse für die Permeatflüsse von turbulenter zu laminarer Strömung zu 1,15 bis 1,19.

Versuche bei denen die Salzlösungen auf das Zwei- und Dreifache aufkonzentriert wurden, ergaben Kristallablagerungen an der Membranoberfläche, wie in Abb. 25 zu sehen ist.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Art der Befestigung der Hohlfasern, sei (d.h. an einem Ende befestigt, bzw. an beiden Enden befestigt) keinen merklichen Einfluß auf den Permeatfluß und den Salzurückhalt bei der Reversosmose hat. Auf die Verkrustung der Hohl-faserbündel hatte die Art der Befestigung keinen Einfluß, und auch die Salzkonzentration nicht.

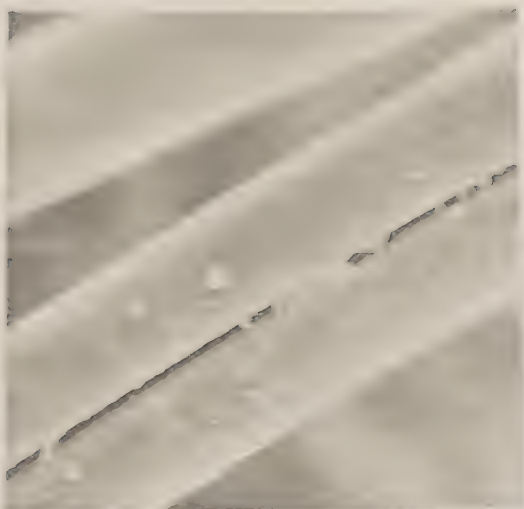


Abb. 25: PEM-Aufnahme, Vergrößerung 500-fach

Hohlfasern im PC-Test mit erfolgter Luftströmung der Salzlösung auf etwa das Dreifache

Die Art der Strömung - laminar oder turbulent - hat einen größeren Einfluß vor allem auf den Permeatfluß, der im turbulenten Bereich bis zu 20% größer war als im laminaren Bereich. Wichtig ist, daß der Permeatfluß im laminaren Bereich schneller abnimmt, als in turbulenten Bereich und somit entscheidend von der Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Die Versuche mit Hohlfasern in der PC gegen Salzlösungen ergaben, daß der Permeatfluß in turbulenten Bereich langsamer abnimmt, was für den Betrieb der Anlage über längere Zeiträume zu Vorteilen gegenüber einer Betriebsweise im laminaren Bereich führt.

16. CHEMISCHE UMSETZUNGEN AM POLYVINYLALKOHOL

Das Hauptproblem bei der Herstellung von Membranen aus PVA ist die Überführung der PVA-Membranen in einen wasserunlöslichen Zustand, unter Beibehaltung der asymmetrischen Struktur.

Bei der Beschreibung der chemischen Reaktionen mit Polyvinylalkohol werden die angegebenen Molverhältnisse im folgenden immer auf den hypothetischen Vinylalkohol (in der Arbeit als PVA-Grundeinheit bezeichnet) bezogen. Die relative Molmasse der Grundeinheit des PVA ($-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$) beträgt 44

Es wurden eine Reihe von Verfahren vorgeschlagen, um die Löslichkeit oder Quellung des PVA in Wasser durch Vernetzung zu verringern. Dabei sind zu unterscheiden:

- a) Reaktionen mit Verbindungen, die intramolekular reagieren, nicht aber zu einer intermolekularen Vernetzung führen.
- b) Reaktionen, bei denen eine intermolekulare Vernetzung erreicht wird. Je nach dem Grad der Verknüpfung, kann vollkommene Unlöslichkeit erreicht werden.

Zwischen diesen beiden Arten siedeln sich eine Reihe von Fällen an, bei denen durch die Reaktion sowohl intra- als auch intermolekulare Vernetzung eintritt, wobei der eine oder andere Verbindungstyp vorherrschend sein kann.

- c) Eine weitere Möglichkeit PVA wasserunlöslich zu machen, wäre eine Copolymerisation hydrophiler und hydrophober Monomeren, so daß ein PVA-Copolymer entsteht, der genügend freie Hydroxylgruppen enthält, aber wasserunlöslich ist.

In dieser Arbeit wurde nur die Möglichkeit nach a und b untersucht. Die Vernetzung des PVA kann praktisch mit allen Verbindungen durchgeführt werden, die bifunktionell mit den Hydroxylgruppen reagieren.

Die Hydroxylgruppen des Polyvinylalkohols (sekundärer Alkohol) besitzen die Reaktionsfähigkeit niedermolekularer Alkohole und sind z.B. folgenden Umsetzungen zugänglich:

1. Veresterung mit Saurechloriden und Säureanhydriden zu vollständigen oder partiellen Polyvinylestern.
2. Partielle Verätherung mit Dimethylsulfat
3. Umsetzung mit Aldehyden und Ketonen zu zyklischen Acetalen bzw. Ketalen
4. Anlagerung reaktionsfähiger Verbindungen wie Alkylenoxide /89/.

Ein Überblick über Verbindungen, die PVA in ein wasserunlösliches Produkt überführen können, wird von zahlreichen Autoren gegeben /62-65,68,69,75, 84,108,109/.

Eine Reihe dieser Möglichkeiten sind in der Tabelle 20 angeführt. Da die Vernetzungsreaktionen am PVA an den freien Hydroxylgruppen erfolgen, ergeben sich Parallelen zu Reaktionen der Cellulose. Es liegt daher nahe, Vernetzungsmethoden aus der Cellulosechemie auf ihre Übertragbarkeit auf PVA zu prüfen. Die in der Tabelle 20 aufgeführten Verbindungen werden z.T. der wässrigen Lösung zugesetzt und vernetzen den aus der Lösung gegossenen Film bei der anschließenden thermischen Behandlung. Mitunter führt auch das Imprägnieren des gegossenen Filmes mit solchen Vernetzungsmitteln beim anschließenden Erhitzen zu wasserunlöslichen Produkten /68/. Für die Anwendungszwecke ist dabei zu berücksichtigen, daß eine Wasserunlöslichkeit erreicht werden soll, aber für die Reversosmose ein großer Wasserfluß und Rückhalt für gelöste Substanzen anzustreben ist. Die Vernetzung muß deshalb so geführt werden, daß die asymmetrische Struktur des Filmes nicht zerstört wird. Dabei sollen genügend Hydroxylgruppen des PVA erhalten bleiben, um eine hohe Permeabilität zu ermöglichen. Bei Vernetzungen, die nur an trockenen Membranen (d.h. Reaktionen bei $T > 100^{\circ}\text{C}$) durchgeführt werden können, geht die Asymmetrie verloren, so daß auf diesem Wege nur homogene Membranen erhalten werden. Diese homogenen Membranen sind von Interesse, weil sie eine gute Ausgangsmembran für die Herstellung von Verbundmembranen (composite membranes) und Anschwemm-Membranen (dynamically formed membranes) sein können.

Die Wege auf denen aus Polyvinylalkohol und seinen Derivaten wasserunlösliche homogene und asymmetrische Membranen hergestellt wurden, sind in den Abb. 26 und 27 dargestellt.

Verbindungen	Literatur
1) Borsäure	S. Saito u. Mitarb., Kolloid-Z. 144, 41 (1955)
2) Alkalidichromate	DRP. 702 659 (1935) Chemische Forschungsgesellschaft mbH, Erf.: W.O. Herrmann u. W. Haehnel
3) Blei-(II)-chromat und Chloranil	C.F. Brown, Rubber Age (N.Y.) 72, 211 (1952) N. Platzer, Mod. Plastics 28, Nr. 7, 95 (1951)
4) Wasserlösliche Salze von Cer-(II), Vanadin-(V) Zirkon-(II)	DRP. 750 300 (1940), E.Elöd, Erf.: E. Elöd, H. Rauch u. T. Schachowsky; C. 1947, 1145
5) Chrom-(VI)-oxid und Phosphorsäure	A.P. 2 488 651 (1948), Bakelite Corp., Erf.: L.R. Whiting u. M.V. Goodyear; C. 1950 II, 2974
6) Peroxidisulfate	DBP. 874 662 (1943), Farbw. Hoechst, Erf.: K. Billig
7) Kolloides Aluminiumoxid	A.P. 2 543 801 (1948), Du Pont, Erf.: G.D. Patterson u. H.M. Stark; C. 1952, 935
8) Aluminiumstearat	A.P. 2 402 275 (1943), Durite Plastics Inc., Erf.: E.E. Novotny u. G.K. Vogelsang; Chem. Abstr. 40, 4915 (1946)
9) Kupfer-(I)-oxid-Ammoniak	A.P. 2 130 212 (1937), Du Pont, Erf.: W.W. Watkins
10) Titanylsulfat	A.P. 2 518 193 (1946), Du Pont, Erf.: F.K. Signaigo
11) Tetraalkyltitanate	E.P. 757 190 (1954), Du Pont; C. 1957, 9264
12) Kondensationsprodukt aus Tetraisopropyltitanat mit Milchsäure	A.P. 2 720 468 (1954), Du Pont, Erf.: C.D. Shacklett; C. 1958, 12 257
13) Aluminiumäthylat	E.P. 612 697 (1946), Société des Usines Chimiques Rhône-Polenc
14) Formaldehyd	F.P. 1 089 822 (1953), Wacker-Chemie gmbH; C. 1957, 2364
	DAS. 1 022 750 (1957), Farbw. Hoechst, Erf.: A. Hartmann, B. Fritzsche u. G. Gatys; C. 1958, 11 113
15) Unlöslichmachen von Fasern mit Formaldehyd	DRP. 685 048 (1931) = F.P. 732 895 (1932), Chemische Forschungsgesellschaft mbH, Erf.: W.O. Herrmann u. W. Haehnel; C. 1933 I, 1322
16) Kondensate aus Harnstoff bzw. Phenol mit Formaldehyd	DRP. 542 286 (1929), I.G. Farb., Erf.: A. Voss Frdl. 18, 2090 (1931).

Tabelle 20 P. Schneider: Umwandlung von Polymerisaten /68/

Verbindungen, die PVA in ein wasserunlösliches Produkt überführen

Tabelle 20 Fortsetzung

17)	Kondensate aus Harnstoff, Thioharnstoff oder Melamin mit Formaldehyd	A.P. 2469431 (1945), Carbide & Carbon Chemical Corp., Erf.: A.E. Broderick; Chem. Abstr. 43, 5640 ^a (1949)
18)	Polyisocyanate	A.P. 2 277 083 (1940), Du Pont, Erf.: G.L. Dorough
19)	Verkappte Polyisocyanate	DRP. 756 058 (1940), I.G. Farb., Erf.: W. Bunge, O. Bayer, S. Petersen u. G. Spielberger; C. 1953, 6774
20)	Aliphatische und aromatische Dithiole	A.P. 2 411 954 (1944) Du Pont, Erf.: W.J. Burke; Chem. Abstr. 41, 1887 ^a (1947)
21)	Cyanurchlorid	DAS. 1 085 334, 1 092 658 (1959), Th. Goldschmidt AG., Erf.: R. Holtschmidt
22)	Cyanurchlorid und wasserlösliche aliphatische Amine	DAS. 1 093 088 (1959), Th. Goldschmidt AG, Erf.: R. Holtschmidt
23)	m-Phenylen-bis-maleinsäureimid	A.P. 2 958 672 (1956), Du Pont, Erf.: E.J. Goldberg
24)	Addukte aus Polyacrolein mit Schwefeldioxid	DAS. 1 064 715 (1957), Farb. Hoechst, P. Schlack u. W. Göltner

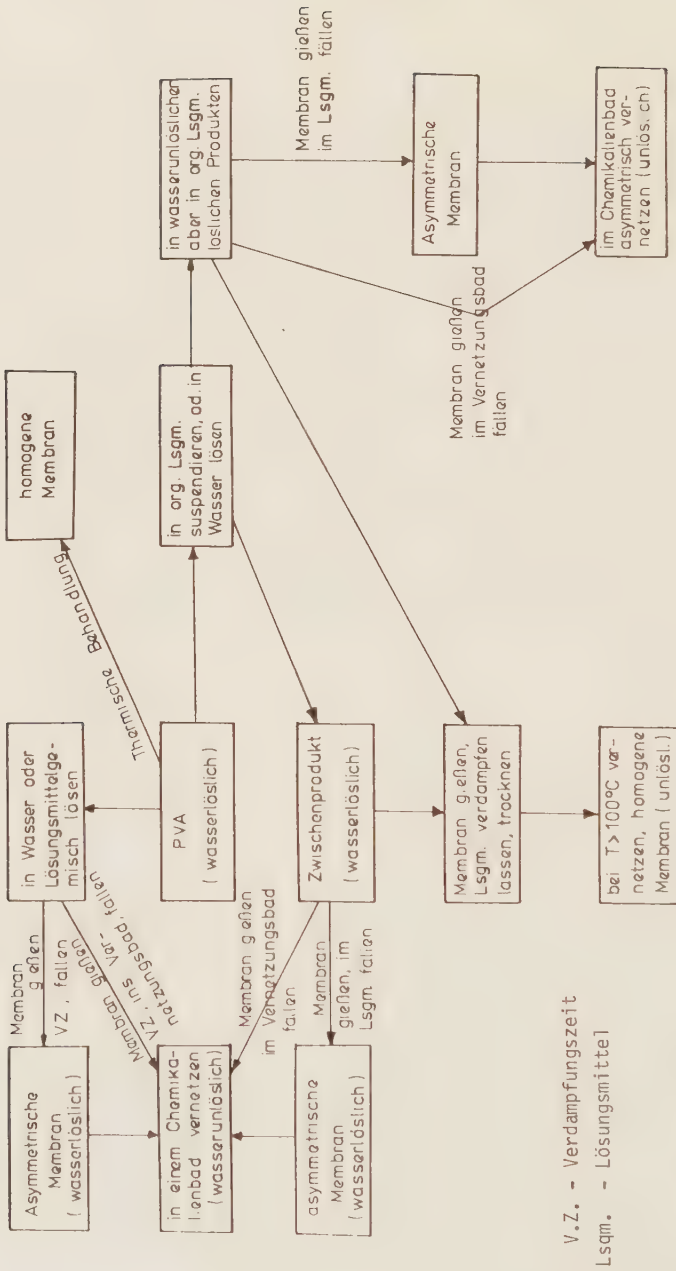


Abb. 26: Schematische Darstellung der Möglichkeiten aus PVA wasserunlösliche homogene und asymmetrische Membranen zu fertigen.

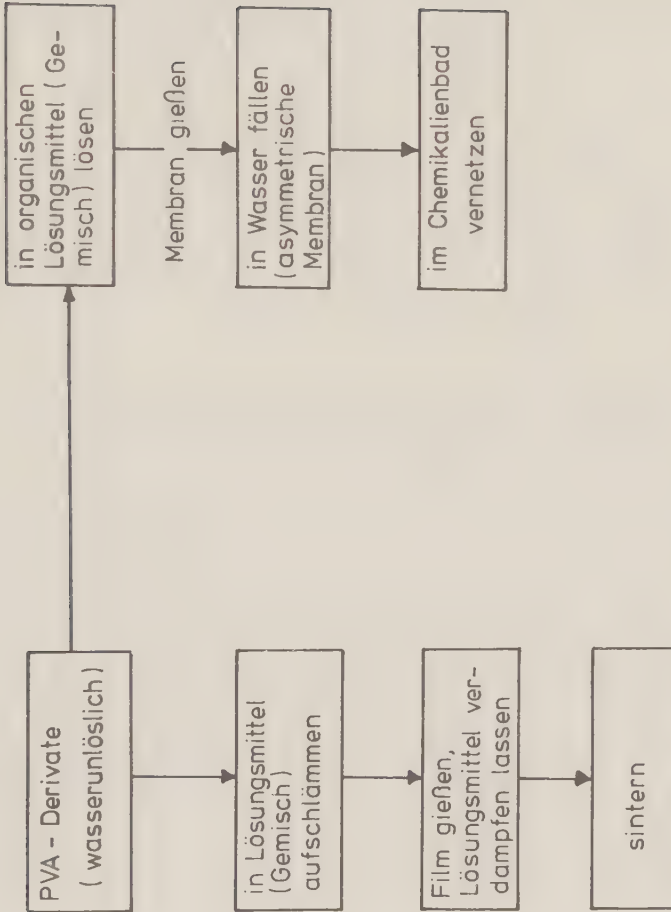


Abb. 27: Herstellungsmöglichkeiten asymmetrischer und homogener Membranen aus PVA-Derivaten

16.1. Viskositätsmessungen an wässrigen PVA-Lösungen

Zur Bestimmung der Gießfähigkeit der PVA-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen wurden Viskositätsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 21 zusammengestellt und in der Abb. 28 graphisch dargestellt.

Gew%	PVA 13 000	PVA 45 000	PVA 90 000
5	10 (4)	28 (25)	100 (100)
10	30 (20)	300 (290)	2 700
15	68	2 400	35 000
20	230	17 000	-
25	910 ⁺	110 000	-
30	5 500 ⁺	-	-

Tabelle 21 Gemessene Viskositäten in m Pa·s der PVA-Lösungen bei 20°C
In Klammer Literaturwerte /3/

Die Viskositäten wurden mit dem Schnellmeßgerät VISCOTESTER gemessen. Die mit ⁺ gekennzeichneten Lösungen ließen sich nach längerem Stehen nicht mehr zu einer klaren, einheitlichen Lösung (auch nicht unter Erwärmen) bringen und kommen deshalb als Gießlösungen für die Membranherstellung nicht in Frage.

In der Tabelle 21 ist der Bereich der Lösungen, die eine gute Gießfähigkeit haben abgegrenzt. Es wurden in den meisten Fällen eine 18 Gew%ige wässrige PVA-45000-Lösung und eine 15 Gew%ige wässrige PVA-90000-Lösung verwendet. In diesen Fällen war die Viskosität ausreichend hoch, um ein einwandfreies Gießen und gleichzeitig auch ein relativ leichtes Entfernen von Luftblasen zu ermöglichen. Wichtig war auch, daß nach längerem Stehen die Lösungen ohne größere Schwierigkeiten verwendet werden konnten.

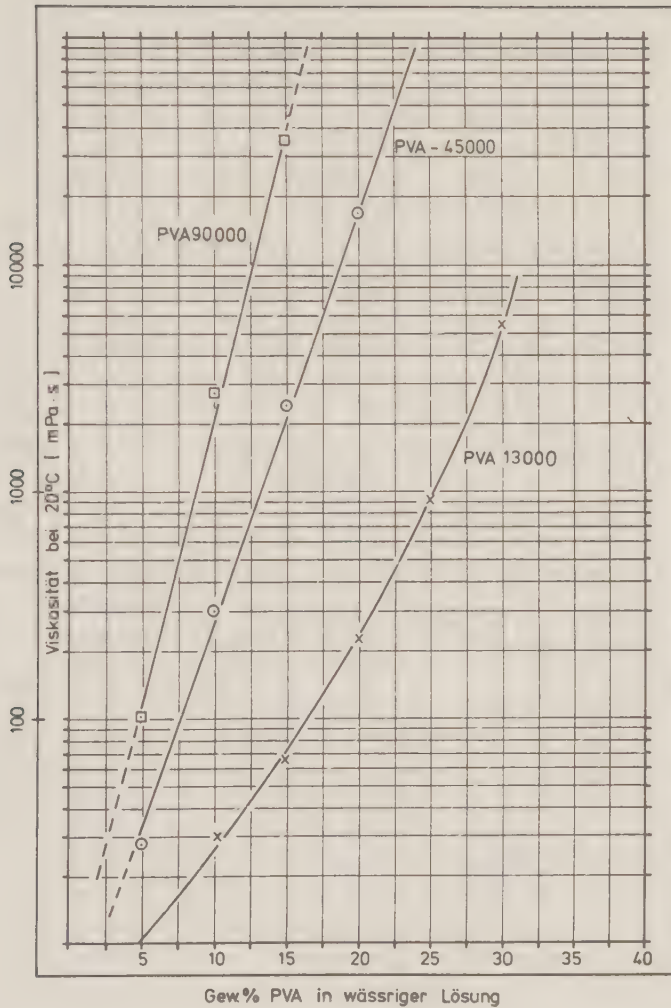


Abb. 28: Viskosität von wässrigen PVA-Lösungen bei 20°C

16.2. Die Vernetzung der Polyvinylalkoholmembranen mit Aldehyden

Die Reaktion von Aldehyden mit PVA kann zu wasserunlöslichen Verbindungen führen /62,68,74/. Bei der Reaktion mit Aldehyden findet eine Acetalbildung zwischen Hydroxylgruppen verschiedener und derselben Kohlenstoffkette statt.

Die Addition der Carbonylgruppe des Aldehyds an die Hydroxylgruppe des PVA ist durch Säuren und Basen katalysierbar. Bei der Katalyse mit Basen entstehen unerwünschte Nebenprodukte (z.B. durch Aldolisierungsreaktionen), so daß nur die mit sauren Katalysatoren durchgeführten Reaktionen behandelt werden.

Als saure Katalysatoren können anorganische und organische Säuren oder säureabspaltende Salze, wie Ammoniumchlorid, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Kalialaun, um nur einige zu nennen, verwendet werden. Auch aus der Hochveredelung der Cellulose sind Reaktionen mit Formaldehyd und anderen Aldehyden bekannt, die zu Vernetzungen führen /75/.

Von der Formalisierung der Cellulose ist es bekannt, daß die Cellulose quell- und schrumpffest wird. Das ist primär auf die Ausbildung von Oxymethylen-Querbrücken zurückzuführen /75/. Von der Herstellung der Polyvinylacetale ist bekannt, daß bei der Umsetzung von Polyvinylalkohol mit Aldehyden jeweils zwei benachbarte OH-Gruppen mit der Carbonylgruppe unter Austritt von Wasser zum cyclischen Acetal reagieren /62,68,74/.

Die Umsetzung sei hier formelmäßig dargestellt:

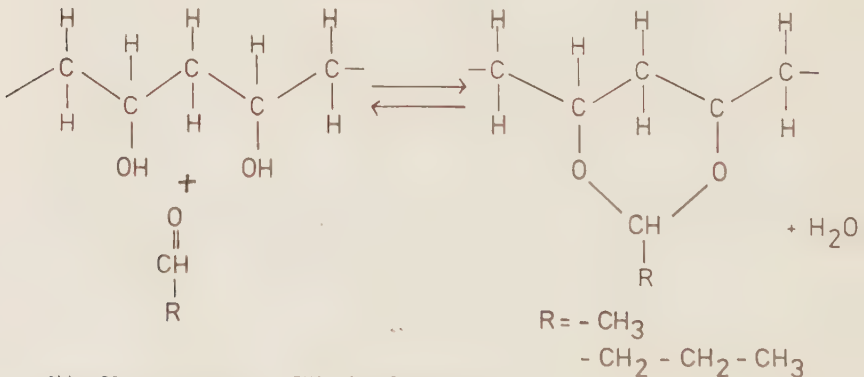


Abb. 29: Umsetzung von PVA mit Aldehyden

Die Reaktion führt über die Halbacetalbildung zum cyclischen Acetal. Eine Vernetzung durch Acetalbrücken von Kette zu Kette findet jedoch nur mit Formaldehyd in merklichem Ausmaß statt. Daher sind Polyvinylformale unlöslich, während die intramolekular vernetzten Polyvinylacetale in bestimmten organischen Lösungsmitteln löslich sind. Die Umsetzung ist niemals vollständig, so daß neben den Acetal-6-Ringen immer noch freie OH-Gruppen vorhanden sind /68,74/.

16.2.1. Vernetzen von PVA-Filmen mit Formaldehyd im Reaktionsbad

In einer Versuchsreihe wurde PVA in wässrigen Lösungen (10 Gew%) mit Formaldehyd und Salzsäure als Katalysator umgesetzt. Dabei wurde das Molverhältnis Grundeinheit PVA/Formaldehyd in weiten Grenzen von 10/1 bis 1/1 geändert.

Bei diesen Umsetzungen scheidet sich eine weiße, zähe Masse ab. Das so erhaltene Produkt quillt zwar in einigen Lösungsmitteln, löst sich jedoch nicht.

Um nur eine intramolekulare Vernetzung des PVA mit Formaldehyd zu erhalten, könnte die Umsetzung in verdünnten Lösungen oder Lösungsmittelgemischen erfolgen. Die Herstellung der Membranen aus diesen Lösungen ist umständlich. Im weiteren Verlauf der Versuche wurde mit Formaldehyd nur die Vernetzung von Filmen im Bad, oder über Formaldehydspender (Hexamethylentetramin) durchgeführt.

Aus einer 18 Gew%igen wässrigen PVA-45000-Lösung wurden Filme gegossen. Die Filme wurden nach einer bestimmten Verdampfungszeit im Fällungsbad (Bad 1) gefällt und dann bei Raumtemperatur in einem Reaktionsbad (Bad 2) weiterbehandelt.

Das Fällungsbad (Bad 1) wurde folgendermaßen hergestellt:

150 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und 5 g ZnCl_2 werden in einem Liter Wasser gelöst. Anschließend wird $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bis zur Sättigung der Lösung zugegeben.

Das Reaktionsbad (Bad 2) wurde folgendermaßen hergestellt:

100 cm³ Formaldehydlösung 30 Gew%, 100 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und 10 cm³ H_2SO_4 96 Gew% werden in einem Liter Wasser gelöst.

Beim Verweilen im Bad 2 wurde im allgemeinen ein Flottenverhältnis (Gewicht PVA Membran/Gewicht Badlösung) von 1:25 angestrebt. Die auf diese Weise hergestellten Membranen wurden in der Reversosmose gegen eine Natriumphenolatlösung von 0,2 Gew% bei 50 bar und Raumtemperatur getestet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 22 zusammengefaßt.

Membran-Nr:	1	2	3	4	5	6	7	8
Verdampfungszeit (min)	5	10	20	30	5	10	20	30
fällen in Bad 1, Verweilzeit in Bad 1 1 Stunde, Verweilzeit in Bad 2 48 Stunden					fällen in Bad 1 Verweilzeit in Bad 1 - 3 Tage Verweilzeit in Bad 2 - 3 Tage			
Membrandicke [mm]	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20- 0,2	0,22	0,21	0,20-0,22
Fluß, [g/cm ² · Tag]	1,0	1,0	0,9	Fluß zu klein	Flüsse zu klein, Membranen fast dicht			
Rückhalt[%]	92,5	92,9	90,9	—				

Tabelle 22 Permeatfluß und Rückhalt von mit Formaldehyd vernetzten PVA-Membranen

Die Membranen wurden auf ihre Beständigkeit im Wasser und verschiedenen wässrigen Lösungen geprüft.

Bei einwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur im Wasser und in wässrigen Kochsalz-Natriumhydroxid-, Essigsäure- und Natriumphenolatlösungen von 10 Gew% waren keine Veränderungen der Membranen festzustellen. Die Membranen waren auch im heißen Wasser stabil. Die Ergebnisse in der Reversosmose zeigen, daß der Rückhalt genügend groß, die Flüsse jedoch mit durchschnittlich 1 g/cm² Tag zu klein waren.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden aus der Standard PVA-Lösung Membranen gegossen, die nach unterschiedlichen Verdampfungszeiten in Bad 1 gefällt und nach einer Stunde Verweilzeit in das Bad 2 für 48 Stunden gelegt wurden. Ferner wurde zu 100 g der Standardgießlösung 0,5 g Ammoniumchlorid in 5 cm³ Wasser gelöst und zugegeben, um den Einfluß der Zugabe des Salzes auf Permeatfluß und Rückhalt zu sehen.

Die Viskosität der Standardgießlösung (ohne Salzzusatz) betrug bei 20°C 4800 mPa·s.

Die Viskosität der Standardgießlösung (mit NH_4Cl -Zusatz) betrug bei 20°C 4200 mPa·s.

Der Permeatfluß und der Rückhalt der erhaltenen Membranen gegen eine NaCl-Lösung von 0,5 Gew% bei 50 bar sind in der Tabelle 23 zusammengefaßt.

	ohne NH_4Cl -Zusatz				mit NH_4Cl -Zusatz			
Membran-Nr.:	9	10	11	12	13	14	15	16
Verdampfungszeit [min]	10	20	30	60	10	20	30	60
Fluß [g/cm ² · Tag]	18	13	14	14	10,2	4,6	4,1	4,0
Rückhalt [%]	28	33,6	36	36	18,8	23,4	23,8	26

Tabelle 23 Permeatfluß und Rückhalt von mit Formaldehyd vernetzten PVA-Membranen

Der Fluß der Membranen ist gut, der Rückhalt gegenüber Kochsalz mit 20-35% noch nicht befriedigend. Die Stabilität der Membranen gegen wässrige Lösungen von Säure und Laugen und gegen heißes Wasser ist sehr gut.

In den folgenden Versuchen sollte geprüft werden, ob sich die Herstellung dieser Membranen durch Änderung der Zusammensetzung die Gießlösungen und der Fällbedingungen vereinfachen läßt. Es ist bekannt, daß die Zusammensetzung der Membrangießlösung von großem Einfluß auf die relativen Transportgeschwindigkeiten der Spezies ist (33).

Es wurde eine Vielzahl von Substanzen als Zusatz zu Gießlösungen vorgeschlagen, die die Verdampfung der Lösungsmittel aus der Filmoberfläche und den Fällungsvorgang beeinflussen.(1).

Zunächst wurde die als Katalysator der Vernetzungsreaktion dienende Schwefelsäure nicht mehr dem Reaktionsbad (Bad 2) beigelegt, sondern in die Standardgießlösung eingerührt. Aus dieser modifizierten Gießlösung

wurden Filme hergestellt, die unterschiedlich weiterbehandelt wurden. Ein Teil der Filme wurde in Aceton gefällt und anschließend in eine Formaldehydlösung von 35 Gew% gelegt. Ein weiterer Teil der Filme wurde direkt in die Formaldehydlösung zum Vernetzen gelegt. In einer weiteren Versuchsreihe wurde die 35 Gew%ige Formaldehydlösung mit Kochsalz gesättigt, um ein Anlösen der Filme zu vermeiden. Alle so hergestellten Membranen waren in der Reversosmose nicht zu verwenden und lösten sich nach verschiedenen langen Testzeiten auf. Offensichtlich verläuft die Vernetzungsreaktion nicht so gut wie in den Fällen wo die Schwefelsäure dem Reaktionsbad beigelegt war.

Bei den folgenden Membranen wurde von einer 20 Gew%igen wässrigen PVA-45000-Lösung ausgegangen. Der Lösung wurde in kleinen Mengen Ameisensäure, Methanol, Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dimethylformamid (DMF) zugegeben.

Die Zusätze betragen:

Ameisensäure	2 g/100 g Gießlösung
Methanol	10 g/100 g Gießlösung
DMSO	5 g/100 g Gießlösung
DMF	5 g/100 g Gießlösung

Die Herstellung der Filme erfolgte vorzugsweise auf Glasplatten. Nach unterschiedlichen Verdampfungszeiten wurden die Filme in das Reaktionsbad (im folgenden als Bad 3 bezeichnet) gefällt. Das Reaktionsbad hatte folgende Zusammensetzung: 140 g Formaldehyd, 300 g Schwefelsäure (96 Gew%) und 280 g NaCl sind in einem Liter Wasser gelöst.

Dieses Bad hatte sowohl die Funktion des Fällungsbades als auch die des Vernetzungsbades zu übernehmen. Bei den Filmen, die ohne die oben angeführten Zusätze hergestellt wurden, erfolgte auch eine Fällung in Aceton. Anschließend wurden die Membranen im Reaktionsbad 3 behandelt.

In der Tabelle 24 sind die Verdampfungszeiten, die Verweilzeiten im Bad 3, die Permeationsflüsse und die Rückhalte der Membranen bei einem Testdruck von 50 bar zusammengefaßt.

Die Membranen, deren Ergebnisse in der Reversosmose in der Tabelle 25 zusammengefaßt sind, wurden nach der angegebenen Verdampfungszeit in Aceton gefällt, um die Asymmetrie der Membranen zu erhöhen. Somit unter-

Versuchs-Nr.:	17	18	19	20	21	22	23	24
Verdampfungs- zeit [min]	5	5	10	10	10	10	5	5
Verweilzeit in Bad 3 [min]	20	20	60	60	20	20	60	60
getempert 4 min ja + bei 80°C nein -	-	+	-	+	-	+	-	+
Membran- dicke [mm]	0,16	0,15	0,16	0,14- 0,15	0,14	0,12	0,15	0,16
Fluß [g/cm ² -Tag]	7,0	7,0	1,8	1,3	4,3	3,8	1,0	1,1
Rückhalt [%]	37	65	32	61	19	23	50	35
Fluß [g/cm ² -Tag]	1,1	1,0	1,0	1,0	4,6	0,6	0,9	0,5
Rückhalt %	59,7	76	52,2	74,6	28,7	35,5	79,7	86,6
Fluß [g/cm ² -Tag]	2,3	1,1	0,8	0,9	3,6	1,1	2,3	1,0
Rückhalt [%]	5	46	39,8	42,2	12,0	26,7	18	50

Tabelle 24 Fluß und Rückhalt von Membranen, die aus der Standardgießlösung hergestellt und im Reaktionsbad (Bad 3) vernetzt worden sind.

Versuchs-Nr.:	25	26	27	28	29	30	31	32
Verdampfungszeit [min]	5	5	10	10	10	10	5	5
Verweilzeit in Bad 3 [min]	20	20	60	60	20	20	60	60
getempert 4 min bei 80°C ja + nein -	-	+	-	+	-	+	-	+
Membrandicke [mm]	0,13	0,14	0,14	0,16	0,14	0,16	0,11	0,11
Fluß [g/cm ² ·Tag]	18	11	2,8	2,1	5,6	4,2	2,2	1,7
Rückhalt [%]	17	25	20	38	16	21	23	32
Fluß [g/cm ² ·Tag]	3,0	1,8	1,2	0,7	3,2	0,8	1,2	1,0
Rückhalt [%]	33	54	36,5	70,1	24,2	38,1	38,7	56,3
Fluß [g/cm ² ·Tag]	2,8	1,3	0,9	0,7	4,0	2,8	1,7	1,3
Rückhalt [%]	6	26,4	25,2	38,1	8	18	13	33

Die Filme wurden nach den Verdampfungszeiten in Aceton gefällt und nach 1 Stunde Verweilzeit in das Reaktionsbad (Bad 3) gelegt)

Tabelle 25 Fluß und Rückhalt von Membranen die aus der Standardgießlösung hergestellt und im Reaktionsbad (Bad 3) vernetzt wurden.

scheiden sich die Membranen aus der Versuchsreihe 25-32 von der Versuchsreihe 17-24 dadurch, daß nach den entsprechenden Verdampfungszeiten in Aceton gefällt und erst nach einer Stunde Verweilzeit in Aceton die Membranen in das Reaktionsbad gelegt worden sind.

Aus der Versuchsreihe 17-24 ist ersichtlich, daß bei kleinen Verdampfungszeiten und kleinen Verweilzeiten in Bad 3 befriedigende Flüsse erhalten wurden (bis zu $7 \text{ g/cm}^2 \text{ Tag}$) während der Rückhalt im allgemeinen bei längeren Verweilzeiten besser war.

Der Rückhalt gegen die 0,2 Gew%ige Natriumphenolatlösung war gut; im allgemeinen viel größer als der Rückhalt gegen die 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung oder gegen die 0,5 Gew%ige Coffeinlösung. Der gute Rückhalt war begleitet von einer Abnahme des Flusses, der im allgemeinen klein war ($0,5-1 \text{ g/cm}^2 \text{ Tag}$).

Das Tempern der Membranen (4 min bei 80°C) hatte eine irreversible Schrumpfung der Membranen ($\sim 10\%$) zur Folge und führte im allgemeinen zu einer Erhöhung des Rückhaltes, verbunden mit einer Abnahme des Flusses.

Bei der Versuchsreihe (Nr. 25-32) fällt auf, daß die Flüsse im Vergleich zur Versuchsreihe Nr. 17-24 größer sind, der Rückhalt der Membranen jedoch im allgemeinen niedriger ist.

Die in den Tabellen 24 und 25 angeführten Membranen wurden auch gegen eine 0,01 Gew%ige Methylrotlösung (M.G.-269) getestet, wobei nur der Rückhalt bestimmt wurde. Bei allen Membranen war der Rückhalt besser als 80%.

Alle Membranen waren kochfest und auch bemerkenswert mechanisch und chemisch stabil.

Die Membranen der Versuchsreihe Nr. 17-24 (Tabelle 24) wurden im Trockenschrank bei 80°C getrocknet, anschließend gewässert und erneut gegen eine 0,5 Gew%ige Coffeinlösung getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 26 zusammengefaßt.

Membran-Nr.	17 _I	18 _I	19 _I	20 _I	21 _I	22 _I	23 _I	24 _I
Fluß [$\text{g/cm}^2 \text{ Tag}$]	0,6	2,0	1,1	2,4	8,7	2,1	7,9	1,2
Rückhalt [%]	41	15	39	43	14	18	21	20

Tabelle 26 Fluß und Rückhalt der getrockneten und wieder gewässerten Membranen gegen eine 0,5 Gew%ige Coffeinlösung.

Membran-Nr.:	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
Verdampfungs- zeit	-	5	5	10	10	-	2	5	10	5	10
Verweilzeit in Bad 3	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
getempert 4min ja + bei 80°C nein -	-	-	+	-	+	-	-	-	-	+	+
Membrandicke	0,17	0,26	0,17	0,3	0,24	0,16	0,17	0,15	0,13	0,15	0,15
gegen eine 0,5% NaCl-Lösung	Fluß	89,6	92,6	42,6	27,7	10,7	40	6,5	1,5	1,9	0,9
	Rückhalt	%	-	-	-	-	4	5	10	12	43
gegen eine 0,2% Fluß Na-Phenolat- Lösung	Fluß	0,8	1,9	1,6	3,1	1,2	1,2	0,9	1,1	1,1	1,3
	Rückhalt	%	74	21	74	11	59	75	61	73	51
gegen eine 0,5% Fluß Coffein-Lösung	Fluß	3,7	1,7	2,1	2,4	1,8	0,8	1,0	1,8	3,5	0,8
	Rückhalt	%	12	25	18	15	17	42	41	37	19

Versuchsnummern 33-37 mit Zusatz von 2 g Ameisensäure zu 100 g Gießlösung

38-43 mit Zusatz von 10 g Methanol zu 100 g Gießlösung

Tabelle 27 Fluß und Rückhalt der Membranen (mit Ameisensäure und Methanolzusatz zur Gießlösung) bei 50 bar gegen die verschiedenen Testlösungen

Die Werte in Tabelle 26 zeigen, daß die Trocknung der Membranen, gefolgt von einem erneuten wässern, die Leistung der Membranen nur wenig beeinflußt. Möglicherweise wird durch das Trocknen nur eine geringfügige Schädigung der Membranen hervorgerufen. Diese Membranen sind wesentlich beständiger als Celluloseacetatmembranen, die nach dem Trocknen nicht mehr verwendbar sind.

In der Tabelle 27 sind die Ergebnisse in der Reversosmose der Membranen, mit Zusatz von Ameisensäure und Methanol in der Gießlösung, zusammengefaßt.

Die Zugabe von Ameisensäure oder Methanol zur Gießlösung bringt zwar eine Erhöhung der Flüsse bei gleichzeitiger Verminderung des Rückhaltes. In einigen Fällen war kein Rückhalt mehr zu erhalten. So war z.B. bei den mit Zusatz von Ameisensäure hergestellten Membranen gegenüber Kochsalz kein Rückhalt festzustellen.

Orientierende Versuche, einen Teil des Wassers durch DMSO oder DMF zu ersetzen, (Zugabe von 5-10 g zu 100 g Gießlösung) ergaben nur bedingt taugliche Membranen. Diese Membranen waren mechanisch wenig stabil und dadurch schlecht zu handhaben. Sie rissen leicht. Während bei den aus rein wässrigen PVA-45000-Lösungen nach dem Vernetzen im Formaldehydbad alle Membranen kochfest waren, konnte dies bei den mit DMF und DMSO hergestellten Lösungen nicht erzielt werden.

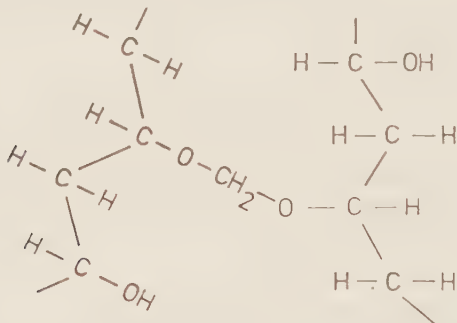
Die mit Formaldehyd vernetzten Membranen hatten einen Rückhalt gegenüber Natriumphenolat von maximal 75-85% bei nur kleinen Flüssen ($\sim 1 \text{ g/cm}^2\text{Tag}$), gegenüber Kochsalz bis zu 65%, und gegen Coffein bis zu 40-45%, wobei die Flüsse in derselben Größenordnung wie bei der Natriumphenolatlösung lagen. Bei den gleichen Membranen wird festgestellt, daß der Fluß gegen die Kochsalzlösung größer ist, als wenn dieselbe Membran gegen die Natriumphenolatlösung getestet wird, hingegen der Rückhalt bei Natriumphenolat ansteigt.

Die Prüfung zeigte, daß die Membranen nicht genügend asymmetrisch waren, daß heißt, daß die Fällungsasymmetrie bei der chemischen Vernetzung verloren ging. Obwohl die Flüsse im allgemeinen klein sind, ist dieses Vernetzungssystem interessant. Die Membranen sind kochfest, mechanisch stabil und auch nach einer Trocknung noch verwendbar und sollten weiter untersucht werden.

16.2.2. Vernetzung mit Hexamethylentetramin (HMTA)

Als nächstes sollte geprüft werden, ob Hexamethylentetramin (HMTA) als Formaldehydspender in wässriger Lösung zur Membranherstellung geeignet ist. Das Gleichgewicht $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$ in wässrigen Lösungen gestattet es, Hexamethylentetramin als Formaldehyd- oder Ammoniak-Donator zu verwenden. Unter der Annahme, daß 1 Mol Hexamethylentetramin einer Vernetzungskapazität von 6 Mol Formaldehyd entspricht, ergeben sich die in der Tabelle 28 angeführten Werte für das Verhältnis HMTA/PVA-Grundeinheit.

Die Vernetzung sollte wie bei Formaldehyd über Oxymethylenbrücken erfolgen:



Auf zwei Grundeinheiten PVA entfällt 1 Mol Formaldehyd, um eine 100%ige Vernetzung aller Hydroxylgruppen zu erreichen, d.h. auf 88 g PVA 45000 - 1 Mol Formaldehyd oder 1/6 Mol HMTA.

Der PVA-45000 wurde in Wasser (oder wo angegeben in Methanol-Wasser-Gemisch) gelöst, danach die wässrige Ammoniumchloridlösung eingerührt. Anschließend wurde die in Wasser gelöste Menge HMTA unter starkem Rühren der Gießlösung zugegeben. Die Gießlösung blieb stehen, bis alle Luftbläschen entfernt waren und wurde dann zum Membrangießen verwendet. Die Membranen verweilten einige Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wurde bei steigender Temperatur weiter getrocknet (3-4 Stunden) und danach 20 Minuten auf 120°C erhitzt. Die Ergebnisse in der Reversosmose sind in der Tabelle 28 angegeben.

		1	2	3	4	5	6	7	8
PVA 45000	g	10	10	10	10	10	10	10	10
Wasser	cm ³	45	45	45	45	45	35	25	25
NH ₄ Cl	g	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Wasser	cm ³	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Hexamethylen-tetramin	g	1,30	2,65	5,30	10,6	-	1,3	1,3	5,3
Wasser	cm ³	10	10	10	20	-	10	10	10
Methanol	cm ³	-	-	-	-	-	10	10	10
Molverhältnis HMTA PVA-Grundeinheit		$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$	-	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{6}$
Membrandicke	mm	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Fluß gegen Na-Phenolat- Lösung bei 50 bar	g/cm ² Tag	2,7	5,1	2,7	2,1		4,0	5,3	5,1
Rückhalt gegen Na-Phenolat- Lösung	%	60,7	44,6	59,7	36		49,1	52,2	42,8
Fluß gegen NaCl- Lösung bei 50 bar	g/cm ² Tag	25	44	88	35	Membran löst sich auf	55	72	60
Rückhalt gegen NaCl-Lösung	%	-	-	-	-		-	-	-

Tabelle 28 Fluß und Rückhalt der mit Hexamethylen-tetramin vernetzten Membranen

Die Flüsse dieser Membranen gegen eine 0,5 Gew%ige wässrige Natriumphenolat-lösung sind befriedigend, der Rückhalt auch genügend groß. Die Flüsse, gegen eine 0,5 Gew%ige Kochsalzlösung getestet, sind groß, jedoch war kein Rückhalt zu verzeichnen. Diese so hergestellten Membranen waren mechanisch stabil, druckbeständig, schnitten jedoch im Vergleich zu den mit Formaldehyd vernetzten schlechter ab. Durch die Herstellungsweise bedingt waren sie symmetrisch (homogen) aufgebaut.

16.2.3. Die Umsetzung von PVA mit Acetaldehyd

Die Eignung von mit Acetaldehyd acetalisiertem PVA als Membranmaterial wurde von Mittelstädt /84/ untersucht. Dabei wurden die Acetale in Alkohol und in Dioxan hergestellt. Bei den hergestellten Membranen fand Mittelstädt einen sehr kleinen Fluß bei Rückhalten von 50-70% gegenüber Kochsalz.

Zur Abrundung der Versuche mit Aldehyden sollte versucht werden, durch partielles Acetalisieren des PVA ein Produkt zu erhalten, welches noch genügend freie Hydroxylgruppen enthält, um den Wassertransport in der Membran zu ermöglichen, aber keine Wasserlöslichkeit mehr zeigt.

Die Umsetzung von Polymeren kann sowohl in der homogenen Phase als auch in der heterogenen Phase stattfinden. Dabei wäre es von Vorteil bei der Umsetzung in der homogenen Phase ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch zu finden, in dem Ausgangspolymer als auch Reaktionsprodukt löslich ist. Sollte es nicht möglich sein, sowohl für das Ausgangspolymer wie auch für das Endprodukt ein gemeinsames Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch zu finden, so ist es meist vorzuziehen, die Reaktion in einem Medium ablaufen zu lassen, welches ein Lösungsmittel für das Reaktionsprodukt ist /68/.

Um ein gleichmäßiges Acetalisieren zu erzielen, wurde das PVA in einem Lösungsmittel suspendiert, wobei das Lösungsmittel das entstehende Produkt lösen sollte.

Da es sich bei der Acetalisierung um eine sauer katalysierte Umsetzung handelt, wurden folgende Säuren eingesetzt:

Salzsäure	32%ig
Schwefelsäure	96%ig
o-Phosphorsäure	80%ig

Als Lösungsmittel wurde nach erfolgter Vorauswahl

Tetrachloräthylen	Äthylenglykol (mono + di) acetat
Trichloräthylen	Äthylenglykoldimethyläther
Aceton	Dimethoximethan

und Gemische dieser Lösungsmittel verwendet.

Der Polyvinylalkohol wurde unter Rühren im Lösungsmittel suspendiert,

anschließend der Katalysator zugefügt. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde der Acetaldehyd (als Paraldehyd) eingerührt (leichtes Erwärmen). Es wurde am Rückflußkühler einige Stunden bei 70-80°C erwärmt.

Mit den homogenen Lösungen wurde die Herstellung asymmetrischer Membranen durch Fällung in Wasser versucht, wobei der Katalysator in der Membran verbleibt und sich später im Wasser herauslöst und so möglicherweise ein besserer Permeatfluß erzielt wird. Die Zusammensetzung der Ansätze ist in Tabelle 29 zusammengefaßt. Die Mengen an Acetaldehyd und Polyvinylalkohol entsprechen einer 66%igen Umsetzung der Hydroxylgruppen.

	1	2	3	4	5	6	7	8
PVA 45000 [g]	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
Trichloräthylen [cm ³]	40	40	40	40	40	60	60	60
Aceton [cm ³]	-	-	-	-	-	10	10	10
H ₂ SO ₄ 96%ig [cm ³]	-	1	-	-	-	1	-	-
HCl 32%ig [cm ³]	-	-	6	-	-	-	6	-
o-Phosphorsäure 80%ig [cm ³]	-	-	-	3	-	-	-	3
Acetaldehyd [g]	-	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Mol-Verhältnis Aldehyd Grundeinheit PVA	-	1/3	1/3	1/3	1/3	1/3	1/3	1/3

Tabelle 29 Zusammensetzung der Ansätze zur Herstellung von Polyvinylacetal

Die Ansätze 1-5 und 8 waren auch nach Stunden nicht homogen. Die Ansätze 6 und 7 waren homogen. Aus diesen Gießlösungen wurden Filme gegossen, die nach einer Verdampfungszeit von 10 Minuten bei Raumtemperatur, in Wasser gefällt wurden. Diese Membranen waren jedoch nicht formstabil, quollen auf und konnten nicht getestet werden. Es wurde versucht, diese Membranen zu stabilisieren indem sie für 24 Stunden bei 20°C in ein Chromvernetzungsbad (280 g KCr (SO₄)₂ · 12H₂O (~160 g KCr (SO₄)₂ wasserfrei) pro Liter Wasser) gelegt wurden.

Diese Membranen 6_A und 7_A waren stabil, die Ergebnisse waren folgende: Membran 6_A hatte einen Fluß von 0,8 g/cm²·Tag bei einem Rückhalt von 20%

und die Membran 7_A einen Fluß von $0,8 \text{ g cm}^2 \cdot \text{Tag}$ bei einem Rückhalt von 11% gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung bei 50 bar.

Bei den nächsten Versuchsreihen wurde Trichloräthylen, Tetrachloräthylen und Aceton als Lösungsmittel verwendet. Die Menge an Acetaldehyd wurde im Vergleich zu der in der Tabelle 29 angegebenen verdoppelt, so daß ein Verhältnis Mol Acetaldehyd/Grundeinheit PVA von 2/3 erhalten wird. Die Mengen der anderen Komponenten der Ansätze blieben unverändert.

Die Ansätze mit Schwefelsäure als Katalysator werden bräunlich und sind nicht homogen. Auch Zusätze von Wasser, d.h. Verwendung verdünnter Schwefelsäure zeigen nicht das gewünschte Ergebnis.

Die Ansätze mit o-Phosphorsäure bleiben auch nach mehrstündigem Kochen fast unverändert.

Am geeignetsten bei diesen Umsetzungen war die Salzsäure. Es wurden klare, homogene Lösungen erhalten

Mit verdünnter Schwefelsäure und o-Phosphorsäure, ließen sich auch die Acetalisierungen bei höheren Temperaturen am absteigenden Kühler, unter Entfernung des Reaktionswassers und des mit der verdünnten Säure eingebrachten Wassers, durchführen. Diese Ansätze sind zur Membranherstellung nicht gut geeignet. Bei diesen Umsetzungen konnte festgestellt werden, daß es einfacher ist mit größeren Mengen an Lösungsmitteln zu arbeiten und nach erfolgter Umsetzung so einzudicken, daß die Lösungen entsprechend zähflüssig waren und gute Gieß Eigenschaften hatten. (Der Viskositätsbereich der verwendeten Gießlösungen betrug $1000\text{--}2000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Der Ansatz 9 wurde mit 6,6 g PVA-45000, 100 cm^3 Trichloräthylen, 4,4 g Acetaldehyd und 6 cm^3 HCl -32 Gew%ig hergestellt und so lange bei $70\text{--}80^\circ\text{C}$ am Rückfluß gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war. Die verwendete Acetaldehydmenge entspricht einem Überschuß von 33% d. Th. Anschließend wurden 50 cm^3 Lösungsmittel abdestilliert und Filme gegossen. Nach 10 Minuten Verdampfungszeit wurden die Filme in Wasser gefällt. Diese Membranen waren formstabil und quollen nur wenig im Wasser auf, so daß auf eine Vernetzung im Chrombad verzichtet wurde. Gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung getestet ergaben die Membranen die in Tabelle 30 angeführten Leistungen.

		9/1	9/2	9/3	9/4	9/5	9/6	Mittelwert
Fluß	g/cm ² lag	5,1	3,4	4,0	3,8	4,1	3,7	4,0
Rückhalt	%	10,3	10	8,1	12	11	13	10,7
Membran- dicke	mm	0,18	0,2	0,21	0,25	0,22	0,19	

Tabelle 30 Membranen aus Polyvinylacetaldehydacetal - Ansatz 9.

Bei den nächsten Versuchen sollte geklärt werden, ob andere Lösungsmittel auch zum Herstellen der Gießlösungen geeignet sind und welcher Acetalisierungsgrad erreicht werden muß um eine Wasserunlöslichkeit bzw. keine große Quellbarkeit in Wasser zu erzielen. Der Acetalisierungsgrad (d.h. dieser Prozentsatz an Hydroxylgruppen ist durch Acetalisierung blockiert) wurde nach einer Methode mit Hydroxylaminhydrochlorid /119/ bestimmt. Im folgenden wird diese Methode beschrieben:

Um Acetale quantitativ bestimmen zu können, muß man den zugrunde liegenden Aldehyd durch Säure freisetzen. Hierzu genügt oft Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung, da eine Spur freier Salzsäure die Spaltung des Acetals einzuleiten vermag. In dem Maße, wie der freiwerdende Aldehyd Hydroxylamin verbraucht, mehrt sich die freie Säure und steigt die Spaltungsgeschwindigkeit, womit die Umsetzung immer rascher abläuft und schließlich quantitativ zu Ende geht. Bei der Umsetzung von Acetaldehyd mit Hydroxylaminhydrochlorid entsteht das Acetaldehydoxim. Gewöhnlich fügt man von Anfang an eine gemessene Menge Salzsäure zu und zieht sie nach beendeter Titration vom Ergebnis ab. Die der Carbonylverbindung äquivalente Menge freier Salzsäure wird mit Natronlauge gegen Bromphenolblau titriert.

Bestimmungen an Polyvinylacetaldehydacetalen mit bekanntem Acetalgehalt zeigten, daß die Methode zuverlässig ist. So z.B. wurde bei einem Polyvinylacetaldehydacetal mit einem Acetalgehalt von 70% (angegeben) 69,4% gefunden. Beim Ansatz 9 betrug der Acetalisierungsgrad 73%.

Die in der Tabelle 31 angeführten Ansätze wurden folgendermaßen hergestellt:

	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
PVA-45000	g	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Äthylenglykolacetat (Mono+Di)	cm ³	60	60	100	-	-	-	-	100	-	-	100	100
Äthylenglykoldimethyläther	cm ³	-	-	-	100	-	-	-	-	-	100	-	-
Acetaldehyd	g	5	5	5	5	5	5	5	2,5	2,5	2,5	2,5	1,25
Trichloräthylen	cm ³	-	-	-	-	100	100	100	-	100	-	-	-
HCl-32%ig	cm ³	-	20	20	20	10	5	-	10	10	10	20	20
Acetaldehyd PVA Grund-einheit		1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/4	1/4	1/4	1/4	1/8

Tabelle 31 Zusammenfassung der Ansätze zur Herstellung von Polyvinylacetaldehydacetatalen

Bei Raumtemperatur wird das eingewogene PVA-45000 im Lösungsmittel suspendiert, unter Rühren zuerst der Acetaldehyd und anschließend die Salzsäure zugegeben. Es wurde 3 Stunden am Rückflußkühler bei 70-80°C gerührt.

Ansatz 10 - PVA bleibt am Lösungsmittel suspendiert, keine Reaktion

Ansatz 11 - wird zu zähflüssig, nicht homogen, zu wenig Lösungsmittel

Ansatz 12 - löst sich klar auf, auch die Viskosität der Lösung stimmt, zum Membrangießen gut geeignet.

Ansatz 13 - löst sich gut; homogene, etwas gelbliche Lösung. Wurde nach Zugabe von 50 cm³ Äthanol zu Membranen verarbeitet.

Die Ansätze 14-17 zeigten den Einfluß der Konzentration der Salzsäure.

Bereits die Art der Umsetzung zeigte, daß bei dieser Arbeitsweise die Katalysatormenge entscheidend war. Bei den Ansätzen, die die größte Menge an Katalysator enthielten, stieg die Viskosität sehr stark an und soweit das Lösungsmittel das entstehende Acetal löste, wurde rasch eine klare Lösung erhalten.

Nach 3 Stunden wurde der Acetalisierungsgrad der Ansätze bestimmt.

Acetalisierungsgrad

Ansatz 12	-	69%
Ansatz 13	-	71%
Ansatz 14	-	72%
Ansatz 15	-	65%
Ansatz 16	-	62%
Ansatz 17	-	Erwartungsgemäß blieb der PVA bei Fehlen von Salzsäure im Lösungsmittel suspendiert, so daß der Ansatz 17 praktisch nach Ablauf der 3 Stunden unverändert war.

Aus den Ansätzen 12 und 13 wurden Membranen hergestellt, die in der Revers-osmose gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung getestet wurden. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 32 und 33 zusammengefaßt.

		1	2	3	4	5
Verdampfungszeit	min	10	30	60	24h	5 Tage
in Wasser gefällt	ja+ nein-	+	+	+	+	+
Membrandicke	mm	-	0,12	0,10	0,09	0,07
gegen 0,5 Gew% NaCl-Lösung getestet	Fluß ₂ g/cm Tag	-	-	zu großer 5 Fluß nicht meßbar		6
Rückhalt	%	-	-	-	8	13,3

Tabelle 32 Fluß und Rückhalt der Membranen aus dem Ansatz 12

Die Verdampfungszeiten bis zu 30 Minuten waren zu kurz um bei dem relativ hohen Dampfdruck des Lösungsmittels zu einem guten Film zu führen. Bei den längeren Verdampfungszeiten wurden stabile Membranen erhalten.

		1	2	3	4
Verdampfungszeit	min	10	10	10	10
in Wasser gefällt	ja+ nein-	+	+	+	+
ins Chrombad für 24 h gelegt	ja+ nein-	-	-	+	+
Membrandicke	mm	0,06	0,07	0,08	0,06

Tabelle 33 Herstellungsbedingungen der Membranen aus dem Ansatz 13

Die aus dem Ansatz 13 hergestellten Membranen waren stabil. Beim Testen in der RO gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung war bei großen Flüssen kein Rückhalt festzustellen.

Die Ansätze 4, 15 und 16 wurden in Trichloräthylen als Lösungsmittel hergestellt. Mit diesen Lösungen wurden Filme durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten. Diese Filme waren stabil, hatten gute mechanische Eigenschaften und wurden nicht zusätzlich vernetzt.

Die besten Ergebnisse in der RO ergaben die Filme, die nach 10 Minuten Verdampfungszeit in Wasser gelegt wurden. Es wurden Flüsse von bis zu 3 g/cm^2 Tag bei Rückhalten von bis zu 15 % gemessen. Eine Verlängerung der Verdampfungszeiten führte zu kleineren Flüssen, wobei die Rückhalte sich nicht merklich änderten.

Die Ansätze 19 und 20 ergaben auch nach mehrstündigem Kochen am Rückfluß keine homogenen Lösungen.

Aus den Ansätzen 18, 21 und 22 wurden klare, gießfähige Lösungen hergestellt. Daraus wurden Filme gegossen, die nach unterschiedlichen Verdampfungszeiten (20 bis 60 Minuten) in Wasser gefällt wurden.

Diese Membranen waren bereits in kaltem Wasser nicht stabil und lösten sich auf.

Die aus Polyvinylacetaldehydacetalen hergestellten Membranen waren alle homogen. Es mußte nach anderen Lösungsmitteln gesucht werden, um asymmetrische Membranen herzustellen. Wenn der Acetalisierungsgrad genügend hoch war (60-70%) wurden die Membranen wasserunlöslich. Durch Verdampfen des Lösungsmittels wurden Filme hergestellt, die gewisse Membraneigenschaften aufweisen. Diese Membranen ergaben beim Testen in der RO gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung Flüsse von bis zu 3 g/cm^2 Tag und Rückhalte von 10-15%. Tempern führte bei den Polyvinylacetaldehydacetalen zu keiner Verbesserung des Rückhaltes.

Weiterhin wurde die Umsetzung des PVA-45000 mit Trichloracetaldehyd (Chloral, $\text{Cl}_3\text{C-CHO}$) untersucht, wobei als Lösungsmittel DMSO verwendet wurde. Als Katalysator wurden Schwefelsäure und wasserziehende Substanzen, wie ZnCl_2 und MgCl_2 verwendet.

Die Umsetzungsprodukte waren zwar im kalten Wasser unlöslich, lösten sich jedoch im heißen Wasser auf. Die daraus hergestellten Membranen waren mechanisch nicht stabil, brüchig und praktisch nicht verwendbar. Eine zusätzliche Vernetzung mit Cr^{3+} Ionen ergab auch keine mechanisch stabilen Membranen.

16.2.4. Membranen aus Polyvinylbutyral (PVB)

Es wurden fünf handelsübliche Sorten von Polyvinylbutyral (siehe Tabelle 3, Seite 35) auf ihre Eignung zur Membranherstellung untersucht. Zunächst wurde festgestellt in welchen Lösungsmitteln gute Gießlösungen herge-

stellt werden können und welche Konzentrationen an PVB sich am besten eignen.

Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch DMF/Äthanol, Butanol, Aceton, Isopropanol sowie Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Mit allen diesen Lösungsmitteln wurden in kurzer Zeit klare gießfähige Lösungen hergestellt.

In der Tabelle 34 sind die aus PVB-Schuchardt hergestellten Membranen mit ihren Ergebnissen in der Reversosmose zusammengefaßt:

Nr.	Viskosität der Lösung bei 20°C m Pas	PVB	DMF	Äthanol	ohne Verdampfungszeit, in Eiswasser gefällt		nach 2 min Verdampfungszeit in Eiswasser gefällt	
		Gew%	Gew%	Gew%	Fluß g/cm ² Tg.	Rückhalt %	Fluß g/cm ² Tg.	Rückhalt %
1	230	15	25	60	73	-	60	-
2	110	20	25	55	145	-	280	-
3	3300	25	25	50	67	-	24	5
4	7100	30	25	45	6,5	-	8	-

Tabelle 34 Fluß und Rückhalt gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung bei 50 bar der Polyvinylbutyralmembranen (PVB-Schuchardt) nach 30 Minuten Testzeit.

Die Flüsse dieser Membranen waren im allgemeinen sehr gut, jedoch war kein Rückhalt gegen Kochsalz festzustellen. Beim Testen gegen eine Natriumphenolatlösung von 0,2 Gew% wurde bei etwa gleichen Flüssen kein Rückhalt erzielt. Sowohl eine Verlängerung der Verdampfungszeit auf 10 Minuten, als auch der Versuch die Membranen 2 Minuten bei 90°C zu tempern, brachten keine Erhöhung des Rückhaltes.

Die Zusammensetzung der Gießlösungen mit Butanol, Aceton und Isopropanol und die Ergebnisse in der Reversosmose gegenüber einer 0,5 Gew%igen Kochsalzlösung bei 50 bar sind in der Tabelle 35 ersichtlich.

	Gewichts- teile	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PVB- Schuchardt	G.T.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Butanol	G.T.	40	-	-	80	15	-	-	-	-	20
Aceton	G.T.	-	50	40	-	15	15	-	-	-	20
Isopropanol	G.T.	-	-	-	-	-	15	30	30	30	-
Membrandicke mm		0,07	0,05	0,06	0,08	0,22	0,27	0,20	0,16	0,19	0,12
Verdampfungs- zeit min		30	10	10	60	10	10	10	10	10	10
Fluß g/cm ² Tag		63	53	37	57	50	5,3	0,9	12,0	21	55
Rückhalt %		-	-	-	4	4,3	2,8	2,8	-	-	6,3

Tabelle 35 Zusammensetzung der Gießlösungen, Fluß und Rückhalt der daraus hergestellten Membranen nach 30 Minuten

Bei diesen Versuchen wurde deutlich, daß die Flüsse zufriedenstellend groß waren, die Rückhalte gegenüber Kochsalzlösungen jedoch im allgemeinen klein. Zu 100 g Gießlösung wurde jeweils 1 g Natriumformiat zugegeben. Die daraus hergestellten Membranen hatten etwas größere Flüsse als die vergleichbaren Membranen ohne Zusatz (Nr. 5-14, Tabelle 35). Es war aber kein Rückhalt für Kochsalz feststellbar. Es wurde versucht, durch Verlängerung der Verdampfungszeit unter Verkleinerung des Flusses, einen größeren Rückhalt zu erzielen. Erreicht wurde zwar eine Verringerung des Flusses, aber gleichzeitig trat keine Erhöhung des Rückhaltes ein. Dies soll am Beispiel der Membranen, die aus dem Ansatz 8 hergestellt worden sind, anhand der Tabelle 36 gezeigt werden.

		δ_1	δ_2	δ_3	δ_4
Verdampfungszeit	Stunde	1	2	16	24
Membrandicke	mm	0,07	0,05	0,05	0,05
Fluß	g/cm ² ·Tag	57	16	4,4	3,2
Rückhalt	%	4	4,1	2,5	3,8

Tabelle 36 Fluß und Rückhalt der PVB-Membranen mit unterschiedlichen Verdampfungszeiten gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung bei 50 bar.

Bei diesen Versuchen in der Reversosmose wurde nach einigen Stunden ein starker Abfall der Permeationsstromdichte beobachtet. Deswegen werden bei den nächsten Versuchsreihen zwei Flüsse angegeben: F_1 - nach 30 Minuten gemessen und F_2 - nach 3 Stunden gemessen. Nach 3 Stunden Testzeit blieb der Fluß annähernd konstant. Höchstwahrscheinlich ist der Abfall der Permeationsstromdichte auf die Druckempfindlichkeit (compaction) zurückzuführen, auf die bereits Mittelstädt /84/ hingewiesen hat.

Bei den nächsten Versuchsreihen wurde die Membranherstellung aus PVB-Lösungen in Butanol-Aceton-Gemischen und aus reinem n-Butanol näher betrachtet, weil sich bei den Versuchen Nr. 9 und 14 relative gute Ergebnisse eingestellt haben.

In der Tabelle 37 sind die Ergebnisse in der Reversosmose der Membranen hergestellt, aus der folgenden Gießlösung zusammengefaßt. Zusammensetzung der Gießlösung: 20 Gew% PVB-Schuchardt, 40 Gew% Aceton und 40 Gew% n-Butanol. Die Viskosität der Gießlösung bei 20°C betrug 45 mPa·s. Die Membranen wurden gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung und gegen eine 0,5 Gew%ige Coffeinlösung getestet. Bei guten Flüssen wurde ein nur kleiner Rückhalt für die gelösten Substanzen festgestellt. Interessant ist die Beobachtung, daß mit ein- und derselben Membran die Flüsse bei der Reversosmose mit der Coffeinlösung höher waren als bei der Kochsalzlösung. Auch bei diesen Membranen wird ein starker Abfall der Permeationsstromdichte mit der Zeit beobachtet.

	15	16	17	18	19	20
Membran gießen Verdampfungszeit [min]	3	5	10	20	30	60
Membranaussehen	homogen	homogen	homogen	homogen	homogen	homogen
Membrandicke [mm]	0,09	0,12	0,12	0,14	0,20	0,16
Testlösung F_1 [g/cm ² Tg]	13,3	4,0	3,5	2,0	1,6	dicht
0,5 Gew% NaCl- Lösung F_2 [g/cm ² Tg]	2,0	1,5	0,7	dicht	dicht	dicht
Rückhalt [%]	-	3,8	4,5	-	-	-
gegen F_1 [g/cm ² Tg]	15,0	11	4,0	1,2	dicht	dicht
0,5 Gew% Coffein- lösung F_2 [g/cm ² Tg]	2,0	8,0	2,0	0,2	dicht	dicht
Rückhalt [%]	-	2,4	3	-	-	-

Tabelle 37 Fluß und Rückhalt der PVB-Membranen bei verschiedenen Verdampfungszeiten

Bei den nächsten Versuchen wurde die Konzentration an PVB in den Gießlösungen von 20 Gew% auf 40 Gew% erhöht. Der größte Teil der daraus hergestellten Membranen war undurchlässig. Die anderen Membranen hatten zwar genügend große Flüsse, aber keinen Rückhalt für Kochsalz und Coffein.

In der nächsten Versuchsreihe erfolgte ein Produktvergleich der fünf Sorten von Polyvinylbutyral. Es wurden 20 Gew% Gießlösungen in Aceton/Isopropanol- und Aceton/Butanol/Isopropanol-Gemischen hergestellt. In der Tabelle 38 sind die Zusammensetzungen der Gießlösungen und ihren Viskositäten ersichtlich.

Polyvinylbutyral Sorte	Menge g	Aceton g	Butanol g	Isopropanol g	Viskosität der Lösung m Pa·s/°C
21 Schuchardt	7,5	15	-	15	8,7/25
22 Mowital B 30 H	7,5	15	-	15	7,2/24,5
23 Mowital B 30 T	7,5	15	-	15	8,0/24
24 Mowital B 60 H	7,5	15	-	15	24 000/19
25 Mowital B 60 T	7,5	15	-	15	15 000/19,5
26 Schuchardt	7,5	10	10	10	1 800/21
27 Mowital B 30 H	7,5	10	10	10	1 400/21
28 Mowital B 30 T	7,5	10	10	10	1 230/21
29 Mowital B 60 H	7,5	10	10	10	21 000/24
30 Mowital B 60 T	7,5	10	10	10	12 000/22,5

Tabelle 38 Zusammensetzung und Viskositäten der Gießlösungen mit Polyvinylbutyralen

Aus diesen Ansätzen wurden Filme gegossen, die nach 10-minütiger Verdampfungszeit in Wasser, bei 20°C, gefällt wurden.

In der Tabelle 39 sind die Ergebnisse der Experimente in der RQ dieser Membranen gegen eine 0,5 Gew%ige Kochsalzlösung und gegen eine 0,5 Gew%ige Coffeinelösung zusammengefaßt. In dieser Tabelle ist auch die chemische Beständigkeit der PVB-Membranen gegenüber gängiger Chemikalien ersichtlich.

Die Ergebnisse zeigen zwar genügend große Flüsse, aber in keinem Fall wurde ein befriedigender Rückhalt gegenüber den gelösten Substanzen erhalten. Der Produktvergleich zeigt, daß die aus PVB-Schuchardt und Mowital B 30 T hergestellten Membranen einen Rückhalt von ~8% für Kochsalz und von ~5% für Coffein hatten. Bei den anderen Produkten war kein Rückhalt feststellbar. Bemerkenswert ist die große Druckempfindlichkeit der PVB-Membranen. Die chemische Beständigkeit der PVB-Membranen ist nicht befriedigend. PVB ist gegen Phenol nicht beständig. Aus diesem Grund wurden die Membranen auch nicht gegen Phenol-Lösungen getestet. Wegen der schlechten Beständigkeit gegen Phenol sind diese Membranen zur Abwasserreinigung nicht geeignet.

Bei den mit Formaldehyd vernetzten PVA-Membranen und auch bei den Polyvinylacetaldehydacetalen war eine weit geringere Druckempfindlichkeit

Membran-Nr.:	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Wassergehalt der Membran [Gew%]	61	66	68	67	64	40	42	37	42	32
Membrandicke [mm]	0,3	0,35	0,28	0,3	0,35	0,20	0,24	0,25	0,26	0,2
Fluß F_1 [g/cm ² -Tag]	16	146	498	6,0	6,0	6	7	17	2	4
Rückhalt [%]	-	-	-	-	-	3	-	2	-	-
Fluß F_1 [g/cm ² -Tag]	6,5	33	40	1	1	30	90	30	50	0,5
Rückhalt [%]	3	-	3	-	-	5	-	3	-	-
Oxalsäure	0	+	+	0	0	+	+	+	+	+
0,1 n HCl	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0,1 n H ₂ SO ₄	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
20 Gew% KOH	0	0	+	0	0	+	+	+	+	+
1 n NaOH	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0,1 n NaOH	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NH ₃ -Lösung 25%	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Benzol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 39 Verhalten der PVB-Membranen in der Reversosmose bei 50 bar und ihre chemische Beständigkeit

festzustellen.

Die chemische Stabilität war am größten bei den mit Formaldehyd hergestellten Membranen. Dies ist dem Umstand zuzuschreiben, daß mit Acetaldehyd eine intramolekulare Vernetzung erfolgt, während die Umsetzung von PVA mit Formaldehyd zu einer intermolekularen Vernetzung führt. Die Membranen aus von mit Formaldehyd vernetztem PVA-45000 waren vielversprechend und sollten weiterhin untersucht werden. Die Membranen aus Polyvinylacetaldehydacetälen und Polyvinylbutyralen blieben in ihren Leistungen (Fluß und Rückhalt) in der Reversosmose weit hinter den mit Formaldehyd vernetzten Membranen zurück.

16.3. Cyanäthylierung von Polyvinylalkohol

In Gegenwart von Basen lagern sich reaktionsfähige Vinylverbindungen wie z.B. Acrylnitril an die Hydroxygruppen des Polyvinylalkohols an, wobei Poly-(β -cyan-äthyl)-vinyläther entstehen./62,68/. Aus diesen Umsetzungsprodukten sollte versucht werden, Membranen herzustellen. Die Zusammensetzung der Ansätze ist in der Tabelle 40 ersichtlich.

	1	2	3	4	5
PVA-45.000 [gr]	10	10	10	10	10
1,4 Dioxan [cm ³]	100	100	100	100	100
Acrylnitril [gr]	6	12	30	60	-
NaOH in [gr]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Wasser [cm ³]	5	5	5	5	5
Mol PVA Grundeinheit Mol Acrylnitril	$\frac{2}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2,5}$	$\frac{1}{5}$	-
	lösen sich nicht gut,		Ansätze lösen sich, ergeben klare, einheit- liche Lösungen		löst sich nicht

Tabelle 40 Zusammensetzung der Ansätze beim Umsetzen des PVA-45.000 mit Acrylnitril

Nach dem Einrühren der vorgeschriebenen Mengen wird die Suspension eine Stunde am Rückfluß gekocht bis alles gelöst ist. Anschließend wird mit einer 20 Gew%igen wässrigen Ameisensäure neutralisiert und in Wasser gefällt. Nach dem Trocknen wird das Produkt, welches wasserunlöslich ist in 100 cm^3 1,4 Dioxan gelöst.

Nur die Ansätze 3 und 4 lassen sich zu Filmen verarbeiten. Aus diesen Ansätzen wurden Filme gegossen, die nach Verdampfungszeiten von 10 bis 30 Minuten in Wasser gefällt wurden. Die Membranen waren zwar wasserunlöslich, jedoch klebrig, nicht ganz formstabil und ungeeignet. Es wurde versucht, die Membranen im Formaldehydbad zu vernetzen. Die Membranen wurden formstabil und härter. Sie zeigten in der Reversosmose gegen eine 0,5 Gew%ige Kochsalzlösung nur kleine Flüsse und keine Rückhalt für das Kochsalz.

16.4. Kondensation von PVA mit Harnstoffderivaten

Es ist bekannt, daß unter bestimmten Bedingungen Dimethyloläthylenharnstoff (AH) und seine Derivate mit Hydroxylgruppen vernetzen und zur Unlöslichkeit von PVA führen können /62,63,64/. In der Veredlung der Cellulose (Baumwolle) und Mischgewebe haben sie große Bedeutung erlangt /75,76,77/. Formaldehyd-Harnstoffkondensate führen bei der Cellulose nur zu Harzen, die eingelagert sind und nicht zu Reaktionen mit der Cellulose selbst. Dagegen reagieren die zyklischen N-Methylolverbindungen mit der Cellulose unter Bildung von Querbrücken zwischen den Cellulosemolekülen /75/. Durch Kondensation von Harnstoffderivaten mit Polyvinylalkohol erhält man wertvolle hochmolekulare Produkte /62/. Es sollte geprüft werden, ob diese Art der Umsetzung des PVA zur Herstellung von Membranen geeignet ist. Die N-Methylolverbindungen reagieren unter dem Einfluß saurer Katalysatoren nach dem in Abb. 30 gezeigten Schema:

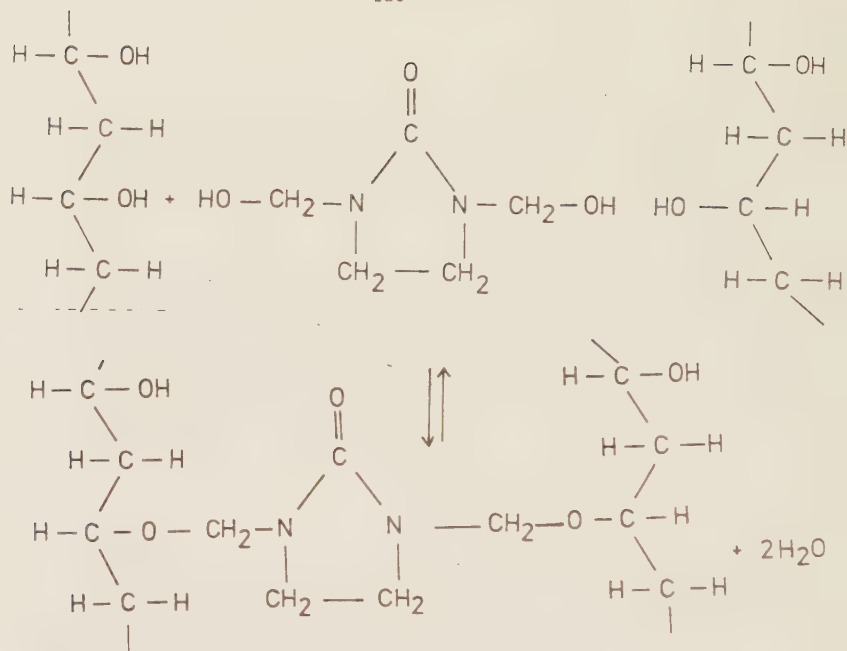


Abb. 30: Reaktion eines Harnstoffderivates mit PVA

Es wurden folgende Reagenzien verwendet:

- 1) N,N'-Dimethylolharnstoff [N,N'-bis-(oxymethyl)-harnstoff]

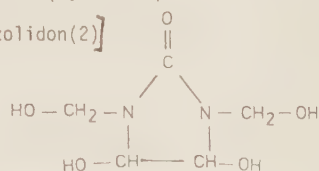
MG = 120



- 2) N,N'.Dimethylol-dihydroxyäthylenharnstoff (4,5 HO-AH)

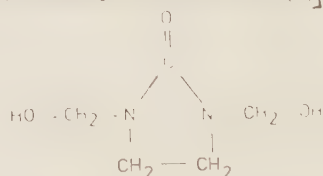
[1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxy-imidazolidon(2)]

MG = 178



- 3) Dimethyloläthylenharnstoff (AH) [1,3-Dimethylol-imidazolidon(2)]

MG = 146



Es wurden zwei Arbeitsweisen angewendet, die im folgenden als Trockenvernetzung und Naßvernetzung bezeichnet werden.

16.4.1. Die Trockenvernetzung

Bei dieser Vernetzung wurden die Ansätze, wie in Tabelle 41 angegeben, hergestellt.

		1	2	3	4	5	6
PVA 45 000	gr	18	18	18	18	18	18
N,N'-Dimethylolharnstoff	gr	-	24,5	18,3	12,2	6,1	-
Wasser	cm ³	100	100	100	100	100	100
ZnCl ₂	gr	1,2	4,9	3,7	2,5	1,2	-
N,N'-Dimethylolharnstoff Grundeinheit PVA	Mol%	-	50%	37,5%	25,0%	12,5%	-

Tabelle 41 Trockenvernetzung von PVA mit N,N'-Dimethylolharnstoff

In die fertige PVA-Lösung wurde der N,N'-Dimethylolharnstoff und das ZnCl₂ eingeführt. Die Filme wurden auf Edelstahlplatten gegossen, und nach 5 Minuten Verdampfungszeit in Aceton gefällt. Nach einer Stunde Verweilzeit in Aceton wurden die Membranen getrocknet und danach 4 Minuten auf 150°C zum Aushärten erhitzt. Die Aushärtung der Filme beruht bei der Trockenvernetzung auf der Fähigkeit des ZnCl₂, bei höherer Temperatur als Säurespender zu dienen und so die Kondensation des N,N'-Dimethylolharnstoffes mit dem PVA zu ermöglichen. Nach dem Aushärten waren die Filme spröde, und nach dem Wässern als Membranen nicht geeignet.

Eine ähnliche Versuchsreihe, bei welcher keine Fällung in Aceton erfolgte, führte auch nicht zu brauchbaren Membranen.

In der Tabelle 42 ist die Zusammensetzung der Gießlösungen mit den zyklischen N-Methylolverbindungen ersichtlich.

	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Wasser	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PVA 45 000	18	18	18	18	18	18	20	20	20	20
(AH) 50%ige wässrige Lösung	gr	-	60	45	30	15	-	-	-	-
(4,5 HO-AH) 50%ige wässrige Lösung	gr	-	-	-	-	-	40	30	20	10
Zn Cl ₂	gr	-	2,0	2	1,5	1	0,5	2,0	1,5	1,0
Molverhältnis Reaktant	Mol%	-	50%	37,5%	25,0%	12,5%	50%	37,5%	25,0%	12,5%
Grundeinheit PVA										

Tabelle 42 Zusammensetzung der Gießlösungen mit zyklischen N-Methylolverbindungen

Nach dem Einrühren aller Komponenten wurde bei Raumtemperatur weiter gerührt, bis eine homogene Lösung eintrat. Danach wurden Filme gegossen, die nach einer zweiminütigen Verdampfungszeit in Aceton gefällt wurden. Die Vernetzung erfolgte nach einer Trocknung durch Erhöhung der Temperatur auf 150°C , während 4 Minuten im Trockenschrank. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden die Filme 10 Minuten auf 150°C erhitzt. Während dieser Behandlung erfahren die Filme eine Schrumpfung. Beim nachfolgenden Wässern bilden sich die Filme auf ihre ursprünglichen Dimensionen zurück. Die so erhaltenen Membranen waren wasserunlöslich und hatten gute mechanische Eigenschaften. Die chemische Beständigkeit gegenüber verdünnten Laugen und Säuren im pH-Bereich 1 - 14 war gut. Eine Phenolbeständigkeit war nicht gegeben. Ein Teil dieser Filme wurde im Chromvernetzungsbad ($280 \text{ gr } \text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ in einem Liter Wasser) 24 Stunden bei Raumtemperatur nachbehandelt. Die Membranen wurden gegen eine 0,5 Gew%ige Kochsalzlösung bei 50 bar in der Reversosmose geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 43 zusammengefaßt.

Wie aus der Tabelle 43 zu ersehen ist, sind die Unterschiede in der Leistung (Permeationsstromdichte und Rückhalt) der Membranen die 4 bzw. 10 Minuten bei 150°C behandelt wurden nicht sehr groß. Die Flüsse erreichten Werte von bis zu 14 g/cm^2 Tag während die Rückhalte bis zu 20% betrugen. Eine zusätzliche Behandlung im Vernetzungsbad mit Kaliumchromalaun führt zu keiner Verbesserung der Ergebnisse. Die Ergebnisse zeigen, daß die Vernetzung mit Harnstoffderivaten möglich ist. Bei der sogenannten Trockenvernetzung, die hier durchgeführt worden ist, konnten nur homogene Membranen erhalten werden.

Die Membranen Nr. 19,24,25 (siehe Tabelle 43) wurden zusätzlich gegen eine 5 Gew%ige wässrige Weinsäurelösung bei 50 bar getestet um festzustellen, ob bei größeren Molekülen der Rückhalt besser wird. Die Ergebnisse in der RO sind in der Tabelle 44 zusammengefaßt.

Vernetzungszeit 4 min bei 150°C

Laufende Nr.	ohne Nachbehandlung			im Chrombad nachbehandelt			Membran- dicke mm
	Fluß	Rückhalt	%	Fluß	Rückhalt	%	

7	löst sich auf			2,5	20,1		0,25
8	löst sich auf			2,9	17,4		0,24
9	5,9	19,1		-			0,26
10	10,0	17,1		-			0,26
11	8,0	20,2		-			0,24
12	7,4	20,5		-			0,23
13	13,2	11,2		-			0,27
14	10,3	12,7		7,8	14,6		0,28
15	7,6	14,4		3,3	18,5		0,23
16	6,2	17,1		4,9	16,2		0,24

Vernetzungszeit 10 min bei 150°C

Laufende Nr.	ohne Nachbehandlung			im Chrombad nachbehandelt			Membran- dicke mm
	Fluß	Rückhalt	%	Fluß	Rückhalt	%	

17	löst sich auf			2,5	18,6		0,27
18	löst sich auf			3,7	19,3		0,23
19	4,6	16,4		4,7	18,3		0,27
20	9,5	16,8		8,1	16,8		0,27
21	9,1	19,7		9,6	19,1		0,26
22	7,1	18,7		7,0	17,3		0,24
23	14,6	16,4		3,8	17,3		0,24
24	4,7	15,3		4,5	18,4		0,30
25	4,5	17,2		4,0	18,0		0,20
26	3,9	18,2		3,5	19,2		0,26

130

Tabelle 43 Permeatfluß und Rückhalt der mit Harnstoffderivaten vernetzten PVA-Membranen

Vernetzungszeit 10 min bei 150°C						
		ohne Nachbehandlung		im Chrombad nachbehandelt		
		Fluß	Rückhalt	Fluß	Rückhalt	Membran- dicke
		g/cm ² Tag	%	g/cm ² Tag	%	mm
Membran-Nr.	19	3,4	29,6	10	17,1	0,22
	24	5,3	34,7	4,4	29,3	0,20
	25	4,6	35,8	4,5	27,4	0,23

Tabelle 44 Ergebnisse in der R0 mit 5 Gew%iger wässriger Weinsäurelösung

Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Anstieg des Rückhaltes gegenüber Weinsäure im Vergleich zum Rückhalt bei der Kochsalzlösung, bei annähernd gleichen Flüssigkeiten.

Bei den nächsten Versuchen wurde die Vernetzung aus dem Bad bei niedrigen Temperaturen, im folgenden als Naßvernetzung bezeichnet, untersucht.

16.4.2. Die Naßvernetzung

Die Naßvernetzung wurde mit dem cyclischen N,N'-Dimethylol-dihydroxyäthylengarnstoff (4,5 HO-AH) durchgeführt. Die Zusammensetzung der Ansätze ist in Tabelle 45 zu sehen:

		1	2	3	4
Wasser	ml	100	100	100	100
PVA 45 000	gr	20	20	20	20
4,5 HO-AH					
50%ige wässrige Lösung	gr	46	36	20	10
HCl 37%ig	ml	24	18	12	6
<u>Verhältnis Reaktant</u> <u>Grundeinheit PVA</u>	Mol%	50%	37,5%	25,0%	12,5%

Tabelle 45 Zusammensetzung der Gießlösungen für die Naßvernetzung

Die Ansätze wurden, nachdem sich alle Komponenten gelöst und die Luftbläschen entfernt waren, zum Gießen von Filmen verwendet. Nach dem Gießen der Filme und nach einer 10 minütigen Verdampfungszeit wurden die Filme für 24 h bei Raumtemperatur in geschlossenen Gefäßen gelagert (Nr. 5-8, Tabelle 46).

in einer zweiten Reihe wurden die obigen Ansätze ohne Zusatz von Salzsäure wiederholt. Die Filme wurden auf Glasplatten gegossen und nach einer 10-minütigen Verdampfungszeit für 24 Stunden in eine Salzsäurelösung von 20 Gew% gelegt. (Nr. 9-12, Tabelle 46).

In einer weiteren Versuchsreihe wurden aus 20 Gew%iger wässriger PVA-Lösung Membranen gegossen und nach 10-minütiger Verdampfungszeit in ein Vernetzungsbad gelegt (Nr. 13-16, Tabelle 46). Das Vernetzungsbad enthielt 20 gr N,N'-Dimethylol-dihydroxyäthylenharnstoff und 4 gr Salzsäure in 100 gr Lösung. Die Verweilzeiten im Vernetzungsbad betrugen 6, 12, 18 bzw. 24 Stunden.

Die osmotischen Eigenschaften dieser Membranen bei 50 bar (Fluß und Rückhalt gegen eine 0,5 Gew%ige Kochsalzlösung) sind in der Tabelle 46 zusammengefaßt:

	Fluß ₂ g/cm ² -Tag	Rückhalt %	Membrandicke mm
5	3,5	34,2	0,15
6	3,2	32,5	0,17
7	3,8	29,8	0,20
8	2,6	31,2	0,19
9	1,5	14,0	0,19
10	8	15,0	0,18
11	7,2	17,0	0,20
12	6,5	17,6	0,19
13	2,0	14,	0,18
14	2,2	28,6	0,19
15	1,9	32,1	0,18
16	1,4	31,1	0,19

Tabelle 46 Fluß und Rückhalt gegenüber einer 0,5 Gew%igen NaCl-Lösung der durch Naßvernetzung hergestellten Membranen

Die in Tabelle 46 angeführten Membranen waren mechanisch stabil und leicht zu handhaben. Die Ergebnisse zeigen, daß alle drei Varianten der Naßvernetzung durchführbar sind. Die Flüsse sind nicht sehr groß und der Rückhalt beträgt bestenfalls 30-33%. Am Beispiel der Membran (Nr. 6, Tabelle 46) soll das Langzeitverhalten der mit Harnstoffderivaten vernetzten PVA-Membranen erläutert werden. In der Tabelle 47 ist der Verlauf von Fluß und Rückhalt der Membran Nr. 6 in der Reversosmose gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung bei 50 bar, bei einer Versuchsdauer von 9 Tagen wiedergegeben.

Tag	Fluß g/cm ² Tag	Rückhalt %
1	3,2	32,5
2	3,3	31,0
3	3,3	31,0
4	3,4	30,0
5	3,5	28,0
6	3,7	28,0
7	3,9	25,
8	4,5	15,
9	sehr groß	-

Tabelle 47 Verlauf von Fluß und Rückhalt der Membran Nr. 6 gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung bei 50 bar.

Aus Tabelle 47 geht hervor, daß im Verlauf des Versuches der Fluß langsam anstieg und der Rückhalt abnahm. Am neunten Tag stieg der Fluß stark an, der Rückhalt fiel auf Null, ein sicheres Zeichen dafür, daß die Membran zerstört war. In Abb. 31 sind der Fluß und Rückhalt der Membran Nr. 6 in Abhängigkeit von der Zeit grafisch dargestellt.

Auch die übrigen Membranen der Testreihe Nr. 5-16 waren über einen längeren Zeitraum nicht stabil. Frühestens nach 6 und spätestens nach 20 Tagen waren diese Membranen unbrauchbar. Möglicherweise beruht die mangelhafte Stabilität auf einer Hydrolyse der Vernetzungen.

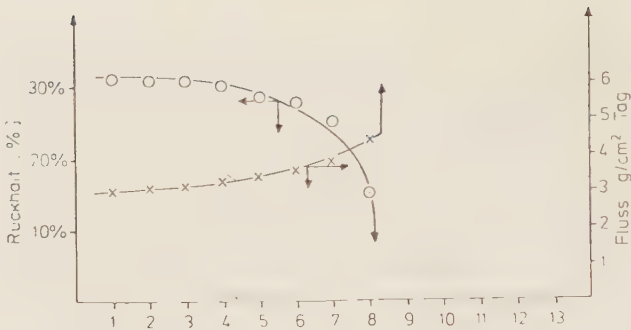


Abb. 31: Fluß und Rückhalt der Membran Nr. 6 gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung bei 50 bar.

16.5. Vernetzen des Polyvinylalkohols mit Chromverbindungen

Das Wasserunlöslichmachen von PVA mit gerbend wirkenden Metallverbindungen (Cer-, Vanadin-, Zirkonium-, Chrom-u.a. Verbindungen) ist z.B. in (65) beschrieben. Nach Whiting und Goodyear ist Chrom (VI) oxid mit Phosphorsäure als Mittel zum Wasserunlöslichmachen von PVA geeignet (Tabelle 20).

Hese /69/ beschreibt aus PVA hergestellte Membranen, die mit Lösungen von zwei- und dreiwertigen Metallionen, wie beispielsweise Ba^{2+} , Al^{3+} und Cr^{3+} vernetzt werden. Dabei werden gute Flüsse und guter Rückhalt der vorzugsweise mit $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ vernetzten Membranen gegenüber Phenol und Natriumphenolat-Lösungen erzielt.

Es wurde untersucht, welchen Fluß und Rückhalt asymmetrische Membranen, die mit Chromverbindungen wasserunlöslich gemacht werden, gegenüber einer 0,5 Gew%igen NaCl-Lösung haben. In einer Versuchsreihe wurde zu PVA-Lösungen Cr(VI)-oxid oder Kaliumdichromat eingerührt. Daraus wurden Filme gegossen, die anschließend in einer o-Phosphorsäurelösung gefällt wurden. Die so hergestellten Membranen waren wasserlöslich.

In einer anderen Versuchsreihe wurden aus einer PVA-Lösung in die $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (10 Gew% bezogen auf den PVA-Anteil) eingerührt wurde, Filme gegossen.

Durch Trocknen oder Bestrahlung mit Infrarotlicht bei unterschiedlichen Verweilzeiten konnten die Filme wasserunlöslich gemacht werden. Sie waren jedoch brüchig, spröde und somit als Membranen nicht geeignet.

Membran-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Verdampfungszeit [min]	5	10	10	5	10	10	5	10	10	5	10	10
Verweilzeit im Vernetzungsbad [h]	12	24	72	12	24	72	12	24	72	12	24	72
Temperatur des Chrom(III)bades [°C]	20	20	20	40	40	40	20	20	20	40	40	40
Membrandicke [mm]	0,27	0,28	0,30	0,26	0,28	0,27	0,25	0,26	0,26	0,25	0,26	0,25
Fluß [g/cm ² -Tag]	3,0	5,4	3,8	2,8	3,1	3,3	9,7	9,2	9,0	3,6	5,1	4,6
Rückhalt [%]	37,4	45,3	36,9	36,0	35,1	38,1	11,1	13,7	15,6	27,2	25,1	24,8

1 - 6 aus wässrigen PVA-Lösungen, 7 bis 12 aus PVA-Lösungen in DMSO hergestellt.

Tabelle 48 Fluß und Rückhalt von mit Chrom³⁺-Ionen vernetzten PVA-Membranen gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung

16.5.1. Vernetzung des PVA im Reaktionsbad mit Kaliumchromalaun

Aus 18 Gew%iger PVA-45.000-Lösung wurden Filme gegossen, nach einer Verdampfungszeit in Aceton gefällt und anschließend im Vernetzungsbad mit Kaliumchromalaun (im folgenden als Bad 1 bezeichnet) vernetzt. (Dem Verfahren nach Hese /69/ entsprechend.) Als Vernetzungsbad wurde eine Kaliumchromalaunlösung (280 gr $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (~160 gr $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ wasserfrei) in einem Liter Lösung verwendet. Die Verdampfungszeiten und Verweilzeiten, Fluß und Rückhalt gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung bei 50 bar sind in der Tabelle 48 niedergegeben. Die Membranen Nr. 1-6 wurden aus wässrigen PVA-Lösungen und die Nr. 7-12 aus PVA-Lösungen in Dimethylsulfoxid unter sonst gleichen Bedingungen hergestellt.

Aus der Tabelle 48 geht hervor, daß mit Cr^{3+} -Ionen vernetzten PVA-Membranen bei relativ guten Flüssen, Rückhalte von 35-45% erreicht werden. Dabei ist festzustellen, daß Membranen aus DMSO-Lösungen hergestellt, größere Flüsse aber kleinere Rückhalte als die aus wässrigen Lösungen hergestellten Membranen haben. Verdampfungszeiten von 5 bis 10 Minuten und Verweilzeiten im Vernetzungsbad mit Chromionen von 12-24 h sind ausreichend. Die Temperatur des Vernetzungsbades hat bei den aus wässrigen Lösungen hergestellten Membranen nur einen geringen Einfluß. Bei den mit DMSO als Lösungsmittel hergestellten Membranen sind bei der niedrigeren Temperatur (20°C) die Flüsse größer und die Rückhalte kleiner als bei der höheren Vernetzungstemperatur (40°C). Weiterhin wurden zu 18 Gew%igen wässrigen PVA-45.000-Lösungen pro 100 gr Lösung 0,5 gr NH_4Cl gelöst in 5 cm³ Wasser, zugegeben. Aus dieser Gießlösung wurden Filme gegossen, die nach einer Verdampfungszeit von 5 und 10 Minuten in Aceton gefällt und im Chrombad für 12, 24, 72 Stunden vernetzt wurden (bei 20°C). In Tabelle 49 sind die Ergebnisse dieser Membranen im osmotischen Experiment zusammengefaßt:

		13	14	15	16	17	18
Verdampfungszeit	min	5	5	5	10	10	10
Verweilzeit im Vernetzungsbad	Stunden	12	24	72	12	24	72
Membrandicke	mm	0,15	0,16	0,15	0,18	0,17	0,18
Fluß	g/cm ² Tag	4,3	5,6	3,5	3,6	4,3	3,5
Rückhalt	%	23,4	21,9	23,4	20,3	18,8	20,3

Tabelle 49 Fluß und Rückhalt von mit Chrom^{3+} -Ionen vernetzten PVA-Membranen (mit Zusatz von Ammoniumchlorid) gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung

Der Zusatz von 0,5 gr Ammoniumchlorid zu den Gießlösungen hat keinen großen Einfluß auf Fluß und Rückhalt der Membranen. Die Flüsse werden größer, begleitet von einer Abnahme des Rückhaltes. Sowohl die Verdampfungszeit von 5 oder 10 Minuten, als auch die Verweilzeit im Vernetzungsbad hatten einen geringen Einfluß auf die Leistung der Membranen. Über Salzzusätze zu den PVA-Gießlösungen bei Vernetzungen mit Chrom³⁺-Ionen wird bei der Herstellung von Verbundmembranen berichtet (Kap. 18).

16.6. Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin (Chlormethyloxiran)

Durch die Reaktion von Epichlorhydrin mit den Hydroxylgruppen des PVA sollten Seitenketten in das Molekül des PVA eingeführt werden. Die Endgruppen (Epoxigruppen) dieser Seitenketten sind reaktionsfähiger als die Hydroxylgruppen des PVA (sekundärer Alkohol) und somit leichter vernetzbar.

Diese Endgruppen können durch Zusätze wie z.B. von Diaminen, aliphatischen bzw. aromatischen Di- und Tricarbonsäuren und deren Anhydride, über eine Kondensation zu einer Vernetzung der Ketten führen (Analogie zu Alkydharzen und Epoxiharzen). In der Abb. 32 und 33 sind die Reaktionsschritte schematisch dargestellt.

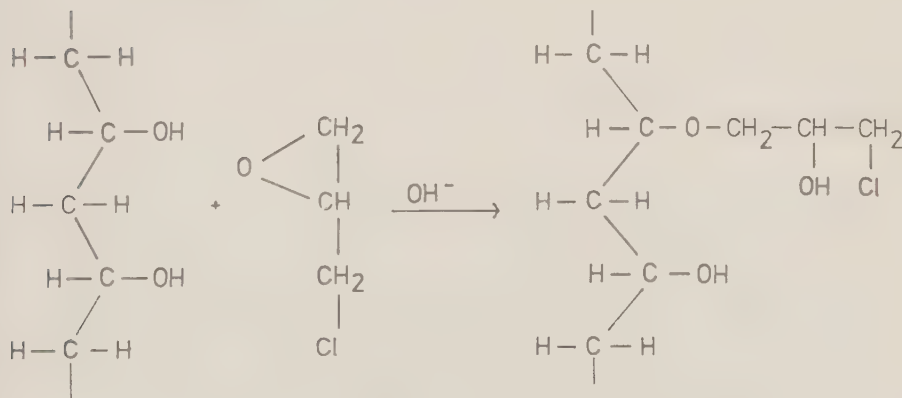


Abb. 32: Anlagerung des Epichlorhydrins an den PVA unter Ringöffnung

Unter Öffnung des Epoxiringes lagert sich das Epichlorhydrin an den PVA an und in einem weiteren Schritt wird unter Abspaltung von Salzsäure die Epoxigruppe zurückgebildet, die zu Vernetzungen fähig ist. Die Reaktionsfähigkeit ist auf das Vorliegen des energiereichen, instabilen Dreiringes (Oxiranring) zurückzuführen, der bestrebt ist, in die offene Kette überzugehen.

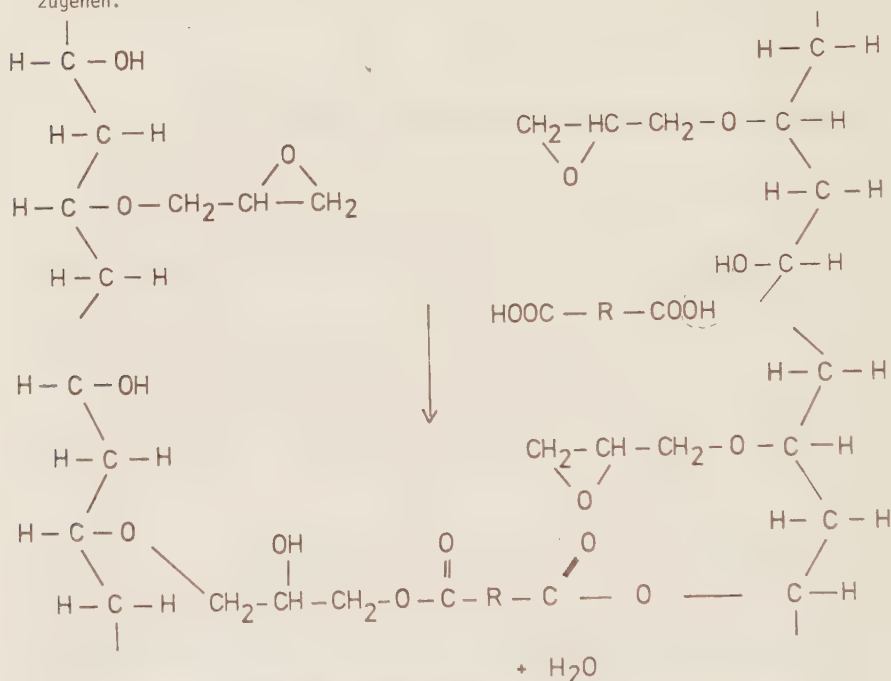


Abb. 33: Reaktionsschema der Vernetzung der Epoxigruppe der Seitenkette mit einer Dicarbonsäure

Wenn genügend Epoxigruppen vorhanden sind, kann diese Reaktion zwischen der Dicarbonsäure und zwei Epoxigruppen als Kondensation erfolgen.

Bei der Umsetzung von PVA-45000 mit Epichlorhydrin wurde Dimethylsulfoxid und Wasser als Lösungsmittel verwendet. Zum Vernetzen der Ketten wurde Äthylendiamin, Phthalsäureanhydrid (PSA), Maleinsäureanhydrid (MSA),

Zitronensäure und Benzoltricarbonsäure-1,3,5 verwendet. Bei der Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin wurden vier verschiedene Molverhältnisse Grundeinheit PVA/Mol Epichlorhydrin bei einem konstanten Mol%-Verhältnis Natriumhydroxid/Epichlorhydrin von 17,5 % gewählt. Bei den Versuchen wurde nicht darauf geachtet, daß die Herstellungsmethoden zu asymmetrischen Membranen führen sollen. Zunächst sollte untersucht werden, inwieweit dieses Vernetzungssystem zur Membranherstellung geeignet ist und ob die auf diese Weise entstandenen Membranen in der RO verwendbar sind.

16.6.1. Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin und Vernetzung mit Äthylendiamin

16.6.1.1. Lösungsmittel: Wasser

Die Zusammensetzung der Ansätze ist in der Tabelle 50 ersichtlich:

		1	2	3
PVA	gr	5	5	5
Wasser	cm ³	25	25	25
Epichlorhydrin	gr	2,63	5,26	10,5
NaOH in	gr	0,2	0,4	0,8
Wasser	cm ³	5	5	5
Molverhältnis Grundeinheit PVA Epichlorhydrin		$\frac{4}{1}$	$\frac{2}{1}$	$\frac{1}{1}$
Äthylendiamin	gr	0,5	0,5	0,5
Wasser	cm ³	4	4	4

Tabelle 50 Zusammensetzung der Ansätze zur Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin

Die Ansätze wurden unter Rühren 5 h bei 85°C erwärmt, wobei der pH von 12 auf 4-5 sinkt. Anschließend wurde Äthylendiamin in Wasser gelöst zugegeben. Die Filme wurden auf Metallplatten gegossen. Ohne eine Trocknung der Filme, bei höheren Temperaturen fand keine Vernetzung statt.

Deshalb wurden die Filme wie folgt getrocknet:

Reihe A - 3 Tage bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend 12 h bei 80°C behandelt.

Reihe B - 3 Tage bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend 1 h bei 120°C behandelt.

Vor der Untersuchung auf die osmotischen Eigenschaften wurden die Filme gewässert. Die Ergebnisse beim Testen in der Reversosmose gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung sind in der Tabelle 51 zusammengefaßt:

	1/A	2/A	3/A	1/B	2/B	3/B
Fluß [$\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{Tag}$]	2,1	8,7	13,9	16,4	4,6	2,8
Rückhalt [%]	15,8	13,9	19	10,2	25,9	19,8

Tabelle 51 Fluß und Rückhalt von Membranen aus mit Epichlorhydrin modifiziertem PVA

Die Membranen waren durch ihre Herstellung bedingt homogen. Die Flüsse der Membranen sind zufriedenstellend groß bei Rückhalten von bis zu 26%. Die Temperaturbeständigkeit und mechanische Stabilität dieser Membranen war nicht befriedigend.

16.6.1.2. Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

Die Zusammensetzung der Ansätze zur Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin in DMSO ist in der Tabelle 52 wiedergegeben. Die Ansätze entsprechen einem Molverhältnis Grundeinheit PVA/Mol Epichlorhydrin von 4:1

		4	5	6	7	8	9
PVA	gr	5	5	5	5	5	5
DMSO	cm^3	25	25	25	25	25	25
Epichlorhydrin	gr	2,63	2,63	2,63	2,63	2,63	2,63
NaOH	gr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Äthylendiamin	gr	0,1	1	0,2	0,1		
in DMSO	cm^3	5,0	5	5	5		

Tabelle 52 Die Ansätze für die Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin in Dimethylsulfoxid

Nach erfolgter Umsetzung des PVA mit Epichlorhydrin wurde den Ansätzen die entsprechende Menge Äthylendiamin, gelöst in DMSO, zugegeben. Es wurden Filme gegossen, die einige Stunden bei 40°C und eine Stunde bei 80°C erwärmt wurden. (Ansätze 4-8). Mit dem Ansatz 9 wurden Filme gegossen, die nach 10 Minuten Verdampfungszeit in ein Vernetzungsbad (0,3 gr Äthylendiamin in 30 cm³ DMSO) für 24 Stunden bei 40°C gelegt wurden. Diese Filme wurden gewässert und gegen eine 0,5 Gew%ige wässrige NaCl-Lösung bei 50 bar in der Reversosmose getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 53 zu sehen.

		4	5	6	7	8	9
Fluß	[gr/cm ² . Tag]	4,5	5,1	5,8	9,4	löst sich	5,2
Rückhalt	[%]	18,3	12,5	8	2,0	in kaltem Wasser auf	2,1

Tabelle 53 Fluß und Rückhalt der mit Epichlorhydrin umgesetzten und mit Äthylendiamin vernetzten PVA-Membranen

Die Flüsse dieser Membranen sind denen der Membranen, die aus wässrigen Ansätzen hergestellt wurden, vergleichbar. Die Rückhalte sind geringer. Die mechanische Stabilität dieser Membranen war gut, die Temperaturbeständigkeit jedoch nicht ausreichend.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden aus den Ansätzen 1-5 Filme gegossen, die nach 10-minütiger Verdampfungszeit in Aceton gefällt und anschließend getrocknet wurden. Diese Membranen waren mechanisch nicht stabil.

16.6.2. Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin und anschließender Vernetzung mit Di- und Tricarbonsäuren

Bei den folgenden Versuchsreihen sollten die Umsetzungsprodukte von PVA mit Epichlorhydrin mit Di- und Tricarbonsäuren vernetzt werden. Es wurde wie folgt vorgegangen:

In die wässrige PVA-45.000-Lösung wurde Epichlorhydrin und Natriumhydroxid eingerührt und anschließend fünf Stunden auf 80-85°C erwärmt, wobei der pH von 12 auf 5 bis 3 sinkt. Danach wurde der homogenen Lösung jeweils eine bestimmte Menge Dicarbonsäure (oder Anhydrid) zugefügt und so lange weiter gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach einer Verweil-

zeit (um die Luftblasen zu entfernen), wurden Filme gegossen, die zuerst bei Raumtemperatur und nachher bei steigender Temperatur bis zu 100°C getrocknet und noch eine Stunde bei 130 - 140°C erwärmt wurden, um die Vernetzung durchzuführen. Die Filme wurden gewässert und in der RO getestet. Es wurden Blindproben mit wässrigen PVA-Lösungen durchgeführt, die unter diesen Bedingungen immer wasserlösliche Filme ergaben. Blindproben, bei denen zu den wässrigen PVA-Lösungen die entsprechenden Menge an Di- und Tricarbonsäuren zugegeben wurden, führten nur bei Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid zu wasserunlöslichen Filmen. Diese Filme waren jedoch spröde, brüchig und hatten keine ausreichende mechanische Festigkeit.

16.6.2.1. Vernetzen mit Phthalsäureanhydrid (PSA)

Die Zusammensetzung der Ansätze ist in der Tabelle 54 zu sehen.

		10	11	12	13	14	15	16
PVA 45 000	gr	5	5	5	5	5	5	5
Wasser	cm ³	25	25	25	25	25	25	25
Epichlorhydrin	gr	2,63	5,26	5,26	10,52	10,52	10,52	10,52
NaOH in	gr	0,20	0,4	0,4	0,8	0,8	0,8	-
Wasser	cm ³	5,0	5	5	10	10	10	-
PSA in	gr	2,1	4,2	2,1	8,4	4,2	2,1	-
Methanol	cm ³	10	10	10	20	10	20	-
Grundeinheit PVA		4	2	2	1	1	1	1
Mol Epichlorhydrin		1	1	1	1	1	1	1
Mol PSA		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	-
Mol Epichlorhydrin		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	-

Tabelle 54 Ansätze zur Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin und Vernetzung mit PSA

Die aus den Ansätzen 10 bis 16 hergestellten Membranen wurden in der Reversosmose gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung bei 50 bar getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 55 zusammengefaßt:

	10	11	12	13	14	15	16
Membrandicke mm	0,25	0,12	0,2	0,16	0,14	0,10	0,12
Fluß g/cm ² Tag	3,8	2,8	5,5	3,3	8,1	1,4	-
Rückhalt %	29,6	11,8	21,3	8,3	25,9	16,7	-
Verhalten	kochfest	kochfest	kochf.	kochf. etwas spröde	kochf.	kochf.	zerfällt bereits im kal- ten Wasser

Tabelle 55 Fluß und Rückhalt der mit PSA vernetzten Membranen

Die Ergebnisse aus der Tabelle 55 zeigen, daß die Flüsse zufriedenstellend, die Rückhalte mit max. 30% zu niedrig waren. Hervorzuheben ist die ausgezeichnete mechanische Stabilität der Membranen. Sie waren formstabil in kochendem Wasser (als kochfest bezeichnet).

16.6.2.2. Vernetzen mit Maleinsäureanhydrid (MSA)

Die Ansätze sind in der Tabelle 56 zusammenfaßt:

		17	18	18	20	21	22	23
PVA 45 000	gr	5	5	5	5	5	5	5
Wasser	cm ³	25	25	25	25	25	25	25
Epichlorhydrin	gr	2,63	2,63	5,26	5,26	10,52	10,52	21,0
NaOH in	gr	0,2	0,2	0,4	0,4	0,8	0,8	1,6
Wasser	cm ³	5	5	5	5	10	10	20
MSA in	gr	0,7	0,7	1,4	1,4	2,8	1,4	5,6
Methanol	cm ³	8	-	10	-	12	10	-
Trichloräthylen		-	6	-	10	-	-	50
Grundeinheit PVA		4	4	2	2	1	1	1
Epichlorhydrin		I	I	I	I	I	I	2
Mol MSA		1	1	1	1	1	1	1
Mol Epichlorhydrin		4	4	4	4	4	8	4

Tabelle 56 Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin gefolgt von einer Vernetzung mit MSA

Die aus diesen Ansätzen hergestellten Filme wurden gegen eine 0,5 Gew%ige

NaCl-Lösung und gegen eine 0,2 Gew%ige Natriumphenolatlösung bei 50 bar getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 57 dargestellt:

		17	18	19	20
	Membrandicke [mm]	0,11	0,1	0,12	0,13
gegen eine 0,5Gew%	Fluß [g/cm ² Tag]	3,0	1,9	9,5	22,6
NaCl-Lösung	Rückhalt [%]	38,3	49,1	28,2	18
gegen eine 0,2Gew%	Fluß [g/cm ² Tag]	2,2	1,6	4,2	1,9
Natriumpheno- latlösung	Rückhalt [%]	40	45	61,6	55,8

Tabelle 57 Fluß und Rückhalt der mit MSA vernetzten PVA-Membranen

Die aus den Ansätzen 21, 22 und 23 hergestellten Membranen sind nicht geeignet. Sie lösen sich in kochendem Wasser sehr schnell und in kalten Wasser nach einigen Tagen auf.

Die aus den Ansätzen 17 bis 20 hergestellten Membranen waren mechanisch sehr stabil, elastisch und kochfest. Die Ergebnisse in der Reversosmose sind zufriedenstellend. Bei mittelmäßigen Flüssen werden bereits gute Rückhalte erzielt.

16.6.2.3. Vernetzen mit Benzoltricarbonsäure-1,3,5 und Zitronensäure

Die Zusammensetzung der Ansätze für die Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin und der anschließenden Vernetzung mit Benzoltricarbonsäure-1,3,5 (BTS 1,3,5) und Zitronensäure sind in der Tabelle 58 zu sehen.

		24	25	26	27	28	29	30
PVA 45 000	gr	5	5	5	5	5	5	5
Wasser	cm ³	25	25	25	25	25	25	25
Epichlorhydrin	gr	2,63	5,26	10,5	21,0	10,5	21,0	10,5
NaOH in	gr	0,2	0,4	0,8	1,6	0,8	1,6	0,8
Wasser	cm ³	5	5	10	20	10	20	10
B.T.S.-1,3,5 in	gr	2	4	8	16	-	-	-
Äthanol	cm ³	6	10	10	20	-	-	-
Zitronensäure in	gr	-	-	-	-	8	16	-
Wasser	cm ³	-	-	-	-	30	60	-
Grundeinheit PVA		4	2	1	1	1	1	1
Epichlorhydrin		I	I	I	2	I	2	I
Mol Säure		1	1	1	1	1	1	-
Epichlorhydrin		3	3	3	3	3	3	-

Tabelle 58 Zusammensetzung der Ansätze bei der Vernetzung mit Benzoltricarbonsäure 1,3,5 und Zitronensäure

Aus diesen Ansätzen wurden Filme hergestellt und in der Reversosmose getestet. Außer der Membran aus dem Ansatz 27, waren die Membranen brüchig und nicht gut geeignet.

Die aus dem Ansatz 27 hergestellten Membranen waren stabil, mechanisch belastbar und ergaben folgende Ergebnisse in der Reversosmose bei 50 bar:

- gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung einen Rückhalt von 10% bei einem Fluß von 21,8 g/cm² Tag.
- gegen eine 0,2 Gew%ige Natriumphenolatlösung bei pH 13 einen Rückhalt von 15,3% bei einem Fluß von 17,0 g/cm² Tag.

16.6.3. Vernetzen mit Formaldehyd

Weiterhin wurde versucht, das Umsetzungsprodukt von PVA mit Epichlorhydrin im Formaldehydreaktionsbad zu vernetzen. Die Zusammensetzung der Ansätze ist in Tabelle 59 angegeben.

		31	32	33	34
PVA 45 000	gr	5	5	5	5
Wasser	cm ³	25	25	25	25
Epichlorhydrin	gr	2,65	5,26	1,3	10,5
NaOH in	gr	0,2	0,4	0,1	0,8
Wasser	cm ³	5	5	5	10
Grundeinheit PVA		<u>4</u>	<u>2</u>	<u>8</u>	<u>1</u>
Mol Epichlorhydrin		1	1	1	1

Tabelle 59 Die Ansätze bei der Umsetzung von PVA mit Epichlorhydrin

Aus diesen Ansätzen wurden Filme gegossen, die nach 20 Minuten Verdampfungszeit im Formaldehydbad bei Raumtemperatur gefällt und vernetzt wurden. Nach einer Stunde Verweilzeit im Vernetzungbad wurden die Membranen in Wasser gelagert. Das Vernetzungsbad wurde wie folgt hergestellt. 12 cm³ 96 Gew%ige Schwefelsäure wurden in 50 cm³ Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wurden 30 cm³ Formalin (36 Gew% Formaldehyd) eingerührt. Anschließend wird zur Lösung Kochsalz bis zur Sättigung zugegeben. Die Membranen waren stabil und kochfest. Die Eigenschaften dieser Membranen in Experimenten der Reversosmose sind in der Tabelle 60 zusammengefaßt.

		31	32	33	34
gegen eine 0,5 Gew% Fluß	g/cm ² Tag	2,0	1,8	0,9	2,4
NaCl-Lösung Rückhalt	%	30	28	27	29,6
gegen eine 0,5 Gew% Fluß	g/cm ² Tag	1,5	1,8	2,7	1,8
Coffeinlösung Rückhalt	%	35	38	40	57,3

Tabelle 60 Fluß und Rückhalt der Membranen, die mit Formaldehyd vernetzt wurden

Die Produktflüsse waren klein. Die Rückhalte für die verwendeten Testsubstanzen waren zufriedenstellend.

Die Umsetzungen von PVA mit Epichlorhydrin, gefolgt von einer Vernetzung, haben gezeigt, daß auf diesem Wege unter den angegebenen Bedingungen homogene Membranen hergestellt werden können. Die Ergebnisse beim Testen in der RO waren befriedigend. Die Stabilität und die Druckbeständigkeit der Membranen war gut.

Bei der Vernetzung mit Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid wurde der Vorteil des Anhydrids bei der Kondensation nicht ausgenützt, weil das Umsetzungsprodukt von PVA mit Epichlorhydrin in wässriger Lösung vorlag. Möglicherweise ließe sich diese Vernetzung mit Säureanhydriden in nicht-wässrigen Lösungsmitteln bei niedrigen Temperaturen durchführen. Damit konnte dieses Vernetzungssystem bei der Herstellung asymmetrischer Membranen verwendet werden.

17. RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE (REM)-AUFNAHMEN VON MEMBRANEN

Als Hilfsmittel zur Beurteilung der Membranen wurde der strukturelle Aufbau derselben herangezogen. Durch Untersuchung des Querschnittes im Auflichtmikroskop, sowie durch entsprechende Aufnahmen im REM konnte ein zuverlässiges Bild über den Aufbau der Membran und die erzielte Asymmetrie erhalten werden.

Im folgenden soll an einigen REM-Aufnahmen gezeigt werden, wie der strukturelle Aufbau der hergestellten Membranen war.

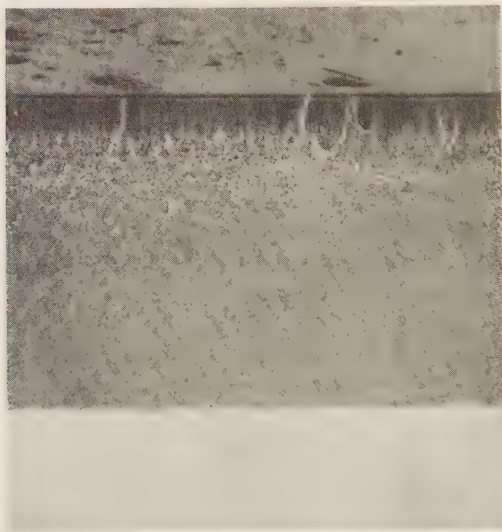


Abb. 34: Membranquerschnitt einer feinmaschigen, asymmetrischen Membran

In der Abb. 34 ist eine asymmetrische Celluloseacetatmembran (Nr. 86 aus Tab. 10) zu sehen, die eine feinmaschige, schwammartige Struktur aufweist. Am Oberrand ist die asymmetrische Schicht deutlich erkennbar. Die Gesamtdicke der Membran betrug 0,13 mm.

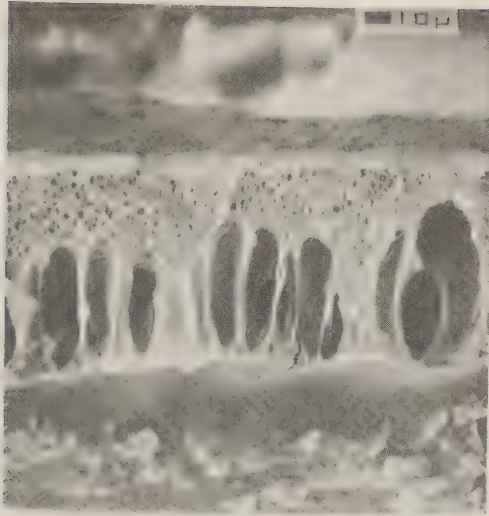


Abb. 35: Großporige aysmmetrische Membran

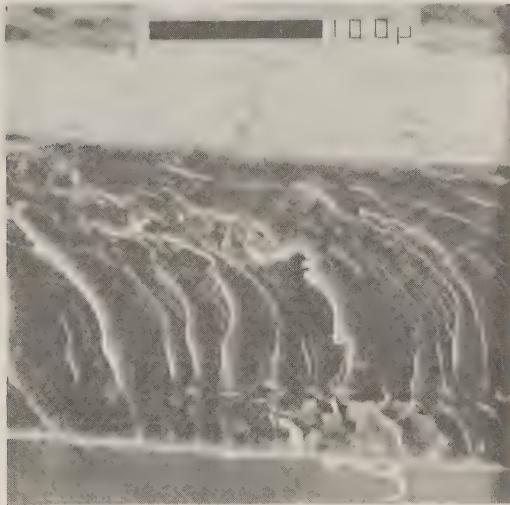


Abb. 36: Feinstrukturierte asymmetrische Membran

In der Abb. 35 ist eine asymmetrische Membran aus PVB dargestellt. Der Membranquerschnitt läßt deutlich die dichte asymmetrische Schicht, die auf einer grobstrukturierten Stützschrift liegt, erkennen. (Membran-Nr. 9, Tabelle 35)

In der Abb. 36 ist eine asymmetrische Membran zu sehen, bei der die asymmetrische Schicht auf einer feinstrukturierten Stützschrift aufliegt (Membran-Nr. 22, Tabelle 24)

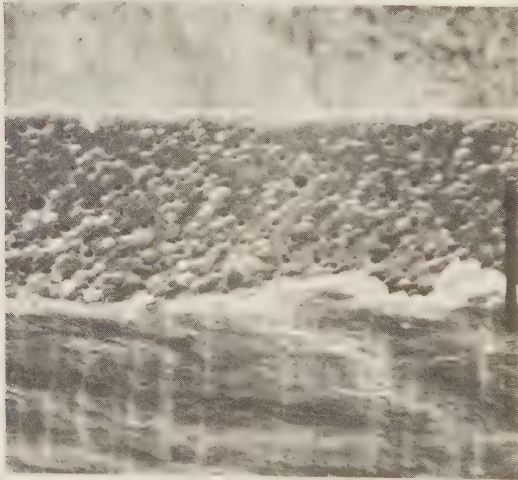


Abb. 37: Membranquerschnitt mit homogener, poröser Struktur

In der Abb. 37 ist eine homogene Membran von schwammartiger Struktur zu sehen, bei der die Poren erkennbar sind (Membran-Nr. 17, Tabelle 57)

In der Abb. 38 ist eine homogene Membran feiner Struktur aus PVB zu sehen (Membran-Nr. 21, Tabelle 39)

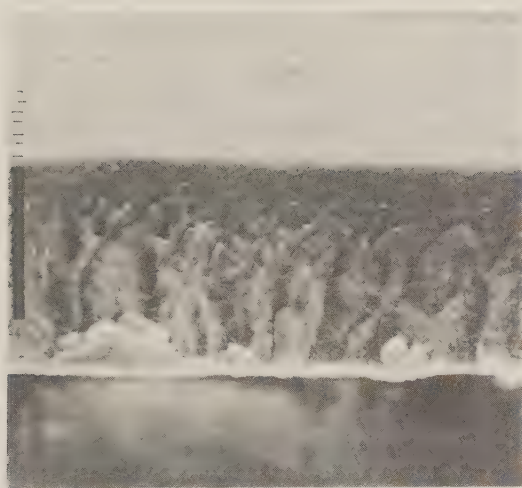


Abb. 38: Homogene Membran mit feiner Struktur

18. HERSTELLUNG VON VERBUNDMEMBRANEN (composite membranes)

Bei den Umsetzungen von PVA mit den verschiedenen Verbindungen konnte festgestellt werden, daß bei der Vernetzung mit Chrom^{3+} -Ionen und mit Formaldehyd die besten Ergebnisse in der RO gefunden wurden. Hinzu kommt, daß die Herstellung dieser Membranen relativ einfach und gut reproduzierbar war. Als Vergleich wurde noch ein Glutardialdehydbad verwendet /120/. Mit Hilfe dieser Vernetzungsbäder sollte versucht werden aus Polyvinylalkohol Verbundmembranen herzustellen. Dabei muß zunächst ein poröses Trägermaterial mit möglichst gleichmäßiger Struktur hergestellt werden auf welches eine homogene, dünne Polymerschicht aufgebracht wird. Die Dicke der aufgetragenen Schicht sollte möglichst gering sein. Sie muß aber noch ausreichend sein, damit der Polymerfilm fehlerstellenfrei aufgebracht wird und damit unter dem angewandten Druck Teile des Filmes nicht in die Poren des Trägermaterials einbrechen. Das Konzept war folgendes:

Aus einer wässrigen PVA-45.000-Lösung werden Filme hergestellt und anschließend in einem Vernetzungsbad stabilisiert, so daß eine Membran erhalten wird, die einen großen Fluß gegen die Testlösungen hat. Dann wird eine dünne Polymerschicht aufgebracht, noch einmal vernetzt damit diese Schicht auf der Trägermembran fixiert wird. Diese dünne Schicht soll das Rückhaltevermögen erzeugen, ohne dabei den Fluß entscheidend zu verringern.

Als Vernetzungsbäder wurden verwendet:

Vernetzungsbad 1 (Bad 1) wurde folgendermaßen hergestellt:

280 g $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{K}_2\text{O}$ (~160 g $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ wasserfrei) wurden in einem Liter Wasser gelöst. Danach wurde der pH auf 4,3 eingestellt.

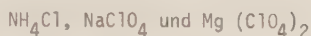
Vernetzungsbad 2 (Bad 2) wurde folgendermaßen hergestellt:

100 cm³ Formaldehydlösung (35 Gew%), 10 cm³ H_2SO_4 (96 Gew%) und 100 g Na_2SO_4 wurden in einem Liter Wasser gelöst.

Vernetzungsbad 3 (Bad 3) wurde folgendermaßen hergestellt:/120/

20 cm³ H_2SO_4 (96 Gew%) werden in einem Liter Wasser gelöst. Anschließend werden 120 g Glutardialdehydlösung (25 Gew%) eingebracht.

Um eine PVA-Membran mit großem Fluß zu erhalten, wurden der wässrigen PVA-45.000-Lösung folgende Salze zugegeben:



Zum Beschichten wurde PVA-45.000 und PVA-90.000 verwendet. Diese Polymere wurden aus verdünnten Lösungen, die jeweils 250 mg Polymer in einem Liter Methanol enthielten, aufgebracht. Zur Herstellung des Polymerfilmes auf dem Trägermaterial wurden zwei Verfahren angewendet:

- 1) Aufbringen einer verdünnten Polymerlösung auf die Trägermembran, die auf den Nutschefilter gelegt wurde, gefolgt von einem Absaugen der Lösung im Vakuum.
- 2) Aufbringen der verdünnten Polymerlösung auf die mikroporöse Trägermembran. Durch vollständiges Verdampfen (Verdunsten) des Lösungsmittels fällt das Polymer aus und bildet den homogenen Polymerfilm.

Die Dicke des Polymerfilmes wird durch die Menge des gelösten und aufgetragenen Polymers bestimmt.

Integralasymmetrische Membranen haben im allgemeinen eine Dicke von 100-200 μm (0,1-0,2 mm) und eine aktive Schicht von 0,2-2 μm . Eine ähnlich dicke homogene Polymerschicht sollte bei den Verbundmembranen gebildet werden. Es wurde eine Schichtdicke von 0,5 μm = $5 \cdot 10^{-4}$ mm gewählt. Bei einer Membranfläche von 40 cm^2 beträgt somit das Gesamtvolumen der Polymerschicht

$$V = 4000 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 = 2 \text{ mm}^3$$

Bei einer Dichte von ungefähr 1 g/cm^3 entspricht dieses Volumen einer Menge von etwa 2 mg Polymer. Diese Menge Polymer ist in jeweils 8 cm^3 einer Lösung von 250 mg Polymer/l enthalten und entspricht bei der gewählten Membranfläche einer Flüssigkeitshöhe von 0,2 cm über der Trägermembran. Die Versuche, bei denen die verdünnten Polymerlösungen auf die Trägermembranen aufgebracht und anschließend im Vakuum abgesaugt wurden, ergaben, daß der Fluß der Membranen sehr stark zurückging, dabei aber kein Rückhalt gegenüber den Testlösungen festzustellen war. Offensichtlich führte diese Art der Aufbringung nur zu einem Verstopfen der Poren und nicht zu einer einheitlichen Polymerschicht auf der Oberfläche.

Aus diesem Grund wurde bei allen weiteren Versuchen, die im folgenden beschrieben werden, die Polymerschicht durch Verdampfen des Lösungsmittels hergestellt.

In einer ersten Versuchsreihe wurden aus einer 18 Gew%igen PVA-45.000 Lösung Filme gegossen. Diese wurden ohne Einhaltung der üblichen Verdampfungszeit in die Vernetzungsbäder gelegt. Die Verweilzeiten in den verschiedenen Vernetzungsbädern und die Ergebnisse in der Reversosmose dieser mit und ohne Beschichtung hergestellten Membranen sind in der Tabelle 61 zusammengefaßt.

Die Ergebnisse aus Tabelle 61 zeigen deutlich den Einfluß der Beschichtung auf Fluß und Rückhalt. Im allgemeinen ist ein Abnehmen der Permeationsstromdichte und eine Zunahme des Rückhaltes bei der Beschichtung zu beobachten. Dabei sind bei der Vernetzung mit Formaldehyd (Bad 2) die Rückhalte am höchsten, wenn auch nicht zufriedenstellend groß.

Es wurde versucht, unter den gleichen Bedingungen Membranen herzustellen, die sich von den in der Tabelle 61 angegebenen dadurch unterscheiden, daß der Gießlösung Ammoniumchlorid beigelegt wurde. Zu jeweils 100g PVA-45.000-Lösung (18 Gew%) wurde 1 g NH_4Cl , in 10 cm³ Wasser gelöst, zugegeben. Die Ergebnisse der Experimente in der Reversosmose gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung und eine 0,2 Gew%ige Natriumphenolatlösung sind in der Tabelle 62 ersichtlich. Der Tabelle 62 sind auch die Art und Dauer der Vernetzung und der Beschichtung zu entnehmen. Die Membranen hatten eine mittlere Dicke von $0,2 \pm 0,02$ mm.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Verweilzeit im Bad 1 [h]	24	24	24	-	-	-	-	-	-	-
Verweilzeit im Bad 2 [h]	-	-	-	15	15	15	24	-	-	-
Verweilzeit im Bad 3 [min]	-	-	-	-	-	-	-	30	30	30
Beschichtung mit PVA ja + nein -	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+
Verweilzeit im Bad 1 [h]	-	24	24	-	-	-	-	-	-	-
Verweilzeit im Bad 2 [h]	-	-	-	-	15	15	24	-	-	-
Verweilzeit im Bad 3 [min]	-	-	-	-	-	-	-	-	30	30
Fluß gegen eine 0,2 Gew%ige Na-Phenolat-Lösung [g/cm ² -Tag]	21	5	0,9	5,6	5,2	3,0	1,5	25	18	1,5
Rückhalt [%]	-	10	35	30	32	41,2	56,1	5	8	40,5
Fluß gegen eine 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung [g/cm ² -Tag]	39	21	11	8,0	7,1	3,8	2,6	36	14,6	2,5
Rückhalt [%]	-	-	10	8,3	9,2	12,5	24,2	-	5,1	13,7

Tabelle 61 Fluß und Rückhalt der Verbundmembranen gegen eine 0,2 Gew%ige Natriumphenolatlösung und 0,5 Gew%ige Kochsalzlösung.

	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Verweilzeit im Bad 1	24	24	24	-	-	-	-	-	-
Verweilzeit im Bad 2				24	24	24			
Verweilzeit im Bad 3							30	30	30
Beschichtung mit PVA 45000 erfolgt	-	-	+	-	-	+	-	-	+
Verweilzeit im Bad 1	-	24	24		24	24			
Verweilzeit im Bad 2				-	24	24			
Verweilzeit im Bad 3							-	30	30
Fluß gegen 0,2 Gew%ige Na-Phenolatlösung	20	15	3,0	13,2	11,5	3,3	30	27	2,8
Rückhalt	-	8	11,4	4	8	19,2	-	9,6	33
Fluß gegen 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung	50	30	17	37	18,0	3,0	34	28	4,1
Rückhalt	-	-	8	-	5,5	17	-	2,5	11,8

Tabelle 62 Fluß und Rückhalt von Verbundmembranen hergestellt mit Zusatz von Ammoniumchlorid

Auch aus den Ergebnissen, die in der Tabelle 62 zusammengefaßt sind, geht hervor, daß durch die Beschichtung und Vernetzung im allgemeinen der Fluß geringer wird, während der Rückhalt ansteigt.

Im Vergleich zu den Werten der Tabelle 61 wird deutlich, daß die Flüsse größer und die Rückhalte kleiner sind als bei den Membranen, die ohne Ammoniumchloridzusatz zu der Gießlösung hergestellt worden sind. Ferner wurden die Versuche (11-19, Tabelle 62) mit Einhaltung von Verdampfungszeiten nach dem Gießen von 30 und 60 Sekunden durchgeführt. Der Einfluß der Verdampfungszeiten auf die Leistung der Membranen zeigte im allgemeinen eine Abnahme des Flusses ohne dabei zu einem Anstieg des Rückhaltes zu führen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Membranen in Aceton gefällt und die erste Vernetzung im Bad 1 durchgeführt. Anschließend erfolgte die Beschichtung und ein Vernetzen in einem der anderen Bäder. Die Ergebnisse beim Testen in der R0 sind in der Tabelle 63 dargestellt.

		20	21	22	23	24	25	26
	Verweilzeit in Bad 1 [h]	24	24	24	24	24	24	24
	Beschichtung mit PVA ja + 45000 erfolgt nein -	-	-	+	-	+	-	+
	Verweilzeit in Bad 1 [h]	-	24	24	-	-	-	-
	Verweilzeit in Bad 2 [h]	-	-	-	24	4	-	-
	Verweilzeit in Bad 3 [min]	-	-	-	-	-	30	30
Na-phenolat	Fluß [g/cm ² -Tag]	19	7	1,1	6,1	2,2	11,5	1,2
	Rückhalt [%]	-	9,2	36	21	45,3	9	37,0
Na-Cl	Fluß [g/cm ² -Tag]	43	28	9,2	10,0	3,8	17,6	5,0
	Rückhalt [%]	-	-	11	5,8	18,7	3,2	11,3

Tabelle 63 Fluß und Rückhalt von Verbundmembranen bei Kombination der Vernetzungsbäder

Wie aus den Werten, die in der Tabelle 63 zusammengestellt sind hervor- geht, ist das Kombinieren der Vernetzungsbäder zum Herstellen der Verbund- membranen aus PVA geeignet. Bei mittleren Werten für die Flüsse sind die Rückhalte für Natriumphenolat erfolgversprechend.

Zum Vergleich zu den in der Tabelle 63 angeführten Werten wurden in den weiteren Versuchsreihen Membranen aus PVA-45000-Gießlösungen mit Zusatz von NaClO_4 und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ hergestellt. Dabei wurde der 18 Gew%ige PVA-45000-Lösung jeweils 1 g NaClO_4 oder 1 g $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ zugegeben. Es wurden Filme gegossen, die anschließend in Aceton gefällt und nach den in der Tabelle 64 und 65 angegebenen Zeiten in den verschiedenen Vernetzungsbädern behandelt wurden.

In der Tabelle 64 sind die Ergebnisse in der RO der Membranen mit Zusatz von NaClO_4 und in der Tabelle 65 die mit Zusatz von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ dargestellt.

	27	28	29	30	31	32	33
Verweilzeit in Bad 1 [h]	24	24	24	24	24	24	24
Beschichtung mit PVA 45000 erfolgt ja + nein -	-	-	+	-	+	-	+
Verweilzeit in Bad 1 [h]	-	24	24	-	-	-	-
Verweilzeit in Bad 2 [h]	-	-	-	24	24	-	-
Verweilzeit in Bad 3 [min]	-	-	-	-	-	30	30
Fluß gegen 0,2 Gew%ige Na-Phenolatlösung $[\text{g}/\text{cm}^2\text{-Tg}]$	>800	60,9	31,0	29,1	3,1	175	23,6
Rückhalt [%]	-	-	3,0	-	6	-	5,3
Fluß gegen 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung $[\text{g}/\text{cm}^2\text{-Tg}]$	>800	700	80	750	37	225	43
Rückhalt [%]	-	-	-	-	7	-	3

Tabelle 64 Fluß und Rückhalt von Verbundmembranen mit Zusatz von NaClO_4 zur Gießlösung

		34	35	36	37	38	39	40
Verweilzeit in Bad 1	h	24	24	24	24	24	24	24
Beschichtung mit PVA 45000 erfolgt	ja + nein -	-	-	+	-	+	-	+
Verweilzeit in Bad 1	h	-	24	24	-	-	-	-
Verweilzeit in Bad 2	h	-	-	-	24	24	-	-
Verweilzeit in Bad 3	min	-	-	-	-	-	30	30
Fluß gegen 0,2 Gew%ige Na-Phenolatlösung	g/cm ² Tg. >600	-	56	10	35,0	5,4	80	4,4
Rückhalt	%	-	-	5,3	-	7,5	-	8,2
Fluß gegen 0,5 Gew%ige NaCl-Lösung	g/cm ² Tg. >600	-	500	31	413	17	180	3,5
Rückhalt	%	-	-	4	-	10,9	-	9,1

Tabelle 65 Fluß und Rückhalt von Verbundmembranen mit Zusatz von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ zur Gießlösung

Die Ergebnisse beim Testen in Experimenten der RO der mit Chlorat-Zusatz hergestellten Membranen zeigen, daß die Flüsse groß, die Rückhalte gegen die verschiedenen Salzlösungen jedoch unbefriedigend waren. Die Versuche wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wobei die Beschichtung diesmal mit PVA-90.000 erfolgte. Die osmotischen Eigenschaften der erhaltenen Membranen unterschieden sich nicht merklich von den in den Tabellen 63, 64 und 65 angegebenen Werten. Die besten Ergebnisse wurden mit Membranen ohne Salzzusätze (Tabelle 61 und 63) und mit Zusatz von Ammoniumchlorid zu der Gießlösung (Tabelle 62) erhalten. Bei annehmbaren Flüssen sind die Rückhalte beachtlich. Wie die Ergebnisse bei der Beschichtung von homogenen und asymmetrischen Trägermembranen, gefolgt von einer Vernetzung zeigen, ist diese Herstellungsmethode für PVA-Membranen durchaus ein gangbarer Weg, der zu guten Membranen führen kann. Durch Änderung der Versuchsparameter, vor allem der Dauer der Vernetzung in den Reaktionsbädern und der Schichtdicke des aufgetragenen Polymers, sowie durch Verwendung anderer Polymere zur Beschichtung und anderer Zusätze zu den Gießlösungen sollte es möglich sein, die Leistung der Verbundmembranen aus PVA noch beträchtlich zu steigern.

19. REPRODUZIERBARKEIT DER MEMBRAN

Die quantitativen Ergebnisse bei der Untersuchung von Membranen sind mit zufälligen und systematischen Fehlern behaftet, die von den Abweichungen bei der Einhaltung der Werte der Parameter herrühren. Bei der Herstellung von Membranen sind vier Fehlerquellengruppen zu unterscheiden:

1) Fehler bei der Herstellung der Gießlösung

Die hier auftretenden Fehler können durch die Einwaage oder durch Verdampfung eines Teiles des Lösungsmittels verursacht werden. Die Einwaage kann genügend genau vorgenommen werden ($\leq 0,1$ g). Eine Verdampfung von Lösungsmittel wurde durch sorgfältiges Abdichten und Herstellen der Lösungen unter Rückfluß weitgehend vermieden. Die meisten verwendeten Lösungsmittel waren technischer Qualität. Von Einfluß ist auch die Änderung der Polymereigenschaften durch Lagerung und Alterung. Schließlich sind Unterschiede des Polymers aus verschiedenen Chargen zu berücksichtigen. Nach Möglichkeit wurde für die Vergleichsversuche nur Polymer aus einer Charge verwendet.

2) Fehler beim Gießen der Filme

Auf den Verlauf des Filmgießens haben die Temperatur der Gießlösung und die Temperatur der Umgebung und die relative Luftfeuchte einen großen Einfluß. Die Dicke des Filmes wird durch die Höhe der Abstandsstreifen der Gießplatte für die Rakel bestimmt. Schließlich haben auch die Ziehgeschwindigkeit der Rakel und das Material aus der die Gießplatte besteht einen Einfluß. Die Temperatur der Gießlösung wurde im Trockenschrank auf den jeweils gewünschten Wert eingestellt und betrug in den meisten Fällen $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Die Lufttemperatur und die relative Luftfeuchte im Raum schwankten in nicht zu großen Bereichen und betrugen bis auf Ausnahmefälle $20 \pm 3^\circ\text{C}$, respektive 50 - 65 %. Die Höhe der Abstandsstreifen der Gießplatten war recht unterschiedlich und durch die Herstellung in der Werkstatt bedingte Fehler waren nicht zu eliminieren. So waren z.B. von einer Platte zur anderen bei einem vorgegebenen Wert von 0,3 mm Abweichung von bis zu + 10 % festzustellen. Auch die Rauheit der Oberfläche hat einen Einfluß auf die Membranqualität. Die Ziehgeschwindigkeit der Membran mittels einer Rakel oder eines Glasstabes kann von Einfluß auf die Membrandicke sein, der aber durch Routine entsprechend

klein wird und gegenüber den erwähnten Fehlern in den Abstandsstreifen vernachlässigt werden kann. Das Gießplattenmaterial spielt insofern eine Rolle als durch die unterschiedlich starke Haftung auf der Platte die Membrandicke und vor allem der Fällungs- und Vernetzungsvorgang beeinflusst werden.

3) Fehler beim Füllen im Fallbad und/oder Vernetzungsbad

Den wichtigsten Einfluß haben hier die Temperatur des Bades und das Flottenverhältnis. Die Temperatur des Bades wurde durch entsprechende Lagerung im Trockenschrank auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Alle Fäll- und Vernetzungsbäder wurden mit Glasplatten oder Folien verschlossen gehalten. Das Flottenverhältnis der Bäder (Membrangewicht/Badmenge) betrug 1/25. Die Schwankungen im Flottenverhältnis werden auf $\pm 10\%$ geschätzt. Innerhalb dieser Schwankungen konnte kein wesentlicher Einfluß auf die Membranqualität gefunden werden. Die Vernetzungsbäder wurden in kleinen Mengen immer frisch angesetzt.

4) Fehler beim Testen der Membranen in den Testapparaturen

Die Druckmessung, die Messung der Temperatur, der Zeit und die Analyse sind die wichtigsten Fehlerquellen. Die Druckmessung besitzt eine Unsicherheit von $\pm 0,5$ bar bei 50 bar. Bei diesem Druck wurde der überwiegende Teil der Membranen getestet. Die Temperatur bei den thermostatisierten Testapparaturen wurde auf $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten und schwankte bei den nichtthermostatisierten um max. 3°C . Die Meßunsicherheit war bei der Bestimmung der Membran (Permeationsstromdichte und Rückhalt) gering. Bedingt durch die einfache Art der Bestimmung wird die Meßgenauigkeit auf 3% geschätzt. Durch kleine Fehler in den Membranen wie z.B. Lochartige Fehler in der aktiven Oberfläche werden große Differenzen in der Permeatleistung hervorgerufen. Infolgedessen können die Flüsse vergleichbarer Membranen um mehr als 30% schwanken. Dies ist die größte Fehlerquelle bei den Messungen. Bei neuen Membransystemen betrugen die relativen Fehler oft $\pm 50\%$, die sich jedoch meist durch Wiederholung auf etwa $\pm 10\%$ senken ließen. Nur bei Membranen die relativ einfach herzustellen waren oder deren Herstellung durch öfteres Wiederholen eingeübt war, betrugen die Abweichungen von Mittelwert bei der Messung des Flusses und des Rückhaltes $\pm 5\%$. Möglicherweise könnten diese Fehler noch reduziert werden, wenn die Herstellung der Membranen in einem klimatisierten Raum erfolgen würde.

Literaturverzeichnis

- /1/ S. Sourirajan, Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, Ottawa (1977).
- /2/ R. Schlögl, Stofftransport durch Membranen, Fortschritte der physikalischen Chemie 9, Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1964).
- /3/ R. Haase, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1963).
- /4/ Photoplasmatologia - Handbuch der Protoplasmaforschung, Springer-Verlag, Wien (1960).
- /5/ 5. Internationales Symposium "Süßwasser aus dem Meer", Alghero, Sardinien, Italien (1976).
- /6/ 6. Internationales Symposium "Süßwasser aus dem Meer", Las Palmas, Gran Canaria, Spanien (1978).
- /7/ E. Staude, Membranen, Ullmann's Encyklopedie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 16, Seite 515 ff.
- /8/ K.W. Böddeker, Angewandte Chemie 89, 624 (1977).
- /9/ A. Walch, Chem.-Ing.-Techn. 48, Nr. 4 (1976).
- /10/ R. Rautenbach, K. Rauch, Chem.-Ing.-Techn. 49, Nr. 3 (1977), S. 223.
- /11/ S. Peter, W. Noetzel, Kolloid-Z.Z.f. Polymere, Bd. 183, Heft 2 (1962) S. 97.
- /12/ S. Peter, H. Fasbender, Rheologica Acta, Bd. 3, Heft 3 (1963) S. 92.
- /13/ S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z. Z. f. Polymere, Bd. 188, Heft 1 (1963) S. 14; Bd. 196, Heft 2 (1964) S. 125.
- /14/ S. Peter, Naturwissenschaften, 52. Jhg., Heft 5 (1965) S. 106.
- /15/ W. Kuhn, Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 55, Nr. 3 April (1951).
- /16/ B. Hargitay, W. Kuhn, Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 55, Nr. 6 August (1951).
- /17/ W. Kuhn, et. al., Experientia, Vol. XIII/12 (1957) S. 469.
- /18/ W. Kuhn, A. Ramel, Helvetica Chimica Acta, Vol. 42 (1959) S. 293.
- /19/ W. Kuhn, A. Ramel, Helvetica Chimica Acta, Vol. 42 (1959) S. 631.
- /20/ W. Kuhn, H.J. Kuhn, Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 65, Nr. 5 (1961) S. 426.
- /21/ W. Kuhn, Naturwissenschaften, Heft 6, Jhg. 50 (1963).
- /22/ H. Strathmann, Chem.-Ing.-Techn. 49, Nr. 5 (1977) S. 412.
- /23/ R.E. Kesting, High Polymers, Vol. 5, Cellulose and Derivatives (G.M. Kline, ed.), Wiley-Interscience, New York (1971).

- /24/ E.A. Scheuermann, Ernährungswirtschaft:Lebensmitteltechnik, 8 (1977).
- /25/ A. Hackl, Chem.-Techn. Jhg. 31, Heft 4 (1979) S. 196.
- /26/ D. Paul, et. al. Chem.-Techn. Jhg. 31, Heft 2 (1979) S. 24.
- /27/ K. Marquardt, Metalloberfläche, Angewandte Elektrochemie, 27. Jahrg. Heft 3 (1973).
- /28/ K. Marquardt, CZ - Chemie-Technik 6 ;(1973).
- /29/ R. Lacey, Chemical Engineering (Sept. 4, 1972) S. 56.
- /30/ H. Strathmann, Chem.-Ing.-Techn. Jhr. 44, Nr. 20 (1972) S. 1160;
Chem.-Ing.-Techn. Jhr. 45, Nr. 12 (1973) S. 825.
- /31/ W. Pusch, Desalination 16 (1975) S. 65-83.
- /32/ H.J. Preußer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 250 (1972) 133-41.
- /33/ H. Strathmann, P. Scheible, Kolloid-Z. und Z. f. Polymere, 240 (1971) 669-78.
- /34/ E. Hochscherf, G. Mandre, Chem.-Ing.-Techn. Jhr. 44, Nr. 20 (1972).
- /35/ E. Beer, Fette, Seifen, Anstrichmittel, Jhr. 81, Nr. (1979).
- /36/ R. Schnabel, Fette, Seifen, Anstrichmittel, Jhr. 81, Nr. 2 (1979).
- /37/ E. Staude, Fette, Seifen, Anstrichmittel, Jhr. 81, Nr. 2 (1979).
- /38/ E. Staude, Chemiker-Zeitung, Jhr. 96, Nr. 1/2 (1972).
- /39/ K. Stenger, J. Wildhardt, E. Staude, Chemiker-Zeitung, Jhr. 99, Nr. 5 (1975).
- /40/ H.K. Lonsdale, Desalination 13 (1973) 317-332.
- /41/ H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, R.W. Baker, Desalination 16 (1975) 179-203.
- /42/ H.K. Johnston, Desalination 16 (1975) 205.
- /43/ T. Matsuura, Chem.-Ing.-Techn. 50, Nr. 8 (1978) S. 565-573.
- /44/ A. Sharples, Chem.-Ing.-Techn. Jhr. 43, Nr. 23 (1971).
- /45/ R. Rautenbach, A. Pasternack, Verfahrenstechnik 6, Nr. 1 (1972) S. 19.
- /46/ R. Rautenbach, K. Rauch, R. Albrecht, Verfahrenstechnik 13, Nr. 5 (1979) S. 365.
- /47/ H.K. Lonsdale, et. al. Reverse Osmosis for Water Desalination. Office of Saline Water, Research and Development, Report No. 111, U.S. Government, Printing Office, Washington D.C. (1964).
- /48/ E. Klapp und Th. Peters, Meerestechnik 7, 5 (1976) S. 145/180.
- /49/ C.W. Saltonstall, Proc. 3th Intern. Symposium Fresh Water from the Sea, Athen (1970) S. 579.
- /50/ J.M. Jackson und D. LandoIt, Desalination 12 (1973) S. 361.

- /51/ H. Strathmann, Tonnung von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen, Steinkopff Verlag Darmstadt (1979).
- /52/ U. Merten, Desalination by Reverse Osmosis - MIT Press, Cambridge, Mass. (1966).
- /53/ R.L. Riley, H.K. Lonsdale, C.R. Lyons, and U. Merten, J. Appl. Polymer Sci. 11 (1967) S. 2143.
- /54/ P.S. Francis, Fabrication and Evaluation of New Ultrathin Reverse Osmosis Membranes, Office of Saline Water, Research Development, Progr. Rept. No. 177 (1966).
- /55/ A.E. Marcinkowsky, et. al. J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) S. 5744.
- /56/ J.P. Agrawal, and S. Sourirajan, Ind. Eng. Chem. 61 (1969), No. 11, S. 52.
- /57/ O. Kedem, A. Katschalsky, Trans. Farad. Soc. 59 (1963) S. 1918.
- /58/ J.K. Beasley, Desalination 22 (1977) S. 181.
- /59/ Alternatives to Distillation, The Institution of Chemical Engineers, Symposium Series No. 54 (1978).
- /60/ W. Pusch, Chem.-Ing.-Techn. Jhr. 45, Nr. 20 (1973) S. 1216.
- /61/ Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. Zink, 8. Auflage, S. 866-871.
- /62/ F. Kainer, Polyvinylalkohole, Ihre Gewinnung, Veredelung und Anwendung, F. Enke Verlag, Stuttgart (1949).
- /63/ Firmenprospekt Polyviole[®], Wacker-Chemie GmbH, Munchen.
- /64/ Firmenprospekt Mowiole[®], Hoechst AG - Frankfurt am Main.
- /65/ Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. 7, S. 308 ff.
- /66/ Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. 14, S. 236 ff.
- /67/ W. Kern und R.C. Schulz, in Houben-Weyl, Bd. 14/2, S. 646 ff.
- /68/ P. Schneider, in Houben-Weyl, Bd. 14/2, S. 783 ff.
- /69/ N. Hese, Dissertation Erlangen (1976).
- /70/ Römpps Chemie-Lexikon, 7. Auflage, Franck'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart ;(1972).
- /71/ H. Domininghaus, Einführung in die Technologie der Kunststoffe, A.G. für Verlag und Druckerei, Schweiz.
- /72/ Firmenprospekt Mowital B[®] - Hoechst AG
- /73/ Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 9, S. 184 ff.
- /74/ Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 11, S. 336 ff.

- /75/ K. Lindner, Tenside-Textilhilfsmittel - Waschrohstoffe, Bd. I, II, III, Wissenschaftl. Verlagsges. GmbH, Stuttgart (1964).
- /76/ Textilveredlung 2, 744 (1967).
- /77/ Textilveredlung 3, 51 (1968).
- /78/ W. Koppeschaar, Zeitschrift für anal. Chemie 15, 233 (1876).
- /79/ S. Siggia, Quant. org. analysis via functionals groups, S. 111, Wiley Sons Inc., Chapman + Hall Ltd. London (1949).
- /80/ Landolt-Börnstein, 6. Auflage, II. Band, 7. Teil, Seite 35/36.
- /81/ S. Sourirajan, Reverse Osmosis 1970, Academic Press, New York.
- /82/ W. Banks und A. Sharples, J. Appl. Chem. 16 (28) 94 (1966).
- /83/ P.J. Flory, Am. Soc. 61, 1518 (1939); 64, 177 (1942).
- /84/ D. Mittelstädt, Dissertation Erlangen (1973).
- /85/ W. Haehnel und W.O. Hermann, DRP 450286 (20.10.1927).
- /86/ H. Staudinger, Ber. dtsh. Chem. Ges. 60, 1782 (1927).
- /87/ C.W. Brunn, NATURE, 161, 929 (1948).
- /88/ P. Flory, F.S. Leutner, J. Polymer Sci. 3, 280 (1948).
- /89/ Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. 13, S. 240.
- /90/ W. Pusch, Berichte der Bunsen-Gesellschaft, Bd. 81, Nr. 3/1977, S. 269.
- /91/ J.C.W. Fraser, et. al., J. Am. Chem. Soc. 38, 1907 (1916).
- /92/ E. Berkeley, E. Hartley, Philos. Trans. Roy. Soc., London, Ser. A 206, 486 (1906).
- /93/ C.E. Reid, E.J. Breton, J. Appl. Polymer Sci. 1, 1933 (1959).
- /94/ S. Loeb und S. Sourirajan, Advances Chem. Ser. 38 (1962) 117.
- /95/ A. Dobry, Bull. Soc. Chim. France, 5. Serie, III, 312 (1936).
- /96/ K.J. Laidler, K.E. Shuler, J. Chem. Phys. 17, 851 (1949).
- /97/ P. Meares, Europ. Polymer J., 2, 241 (1966).
- /98/ H.P. Gregor und K. Sollner, J. Phys. Chem. 50, 53 (1946).
- /99/ S.T. Hwang und K. Kammermeyer, Membranes in Separation, J. Wiley & Sons, New York, 1975), S. 1.
- /100/ S. Peter, N. Hese, R. Stefan, Desalination 19 (1976) S. 161-167.
- /101/ Ann. Chim. Phys. (3) 43, 420 (1855).
- /102/ F. Erbe, Kolloid-Z. 63, 277 (1933).
- /103/ E. Manegold, Kolloid-Z. 61, 140 (1932).
- /104/ D. Woermann, Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 83, 1075-85 (1979).
- /105/ A.J. Stavermann, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 70, 344 (1951); 71, 623 (1952).

- /106/ S.B. Tuwiner Diffusion and Membrane Technology, New York (1962).
- /107/ W. Nernst, Z. Phys. Chem. 2 (1888) S. 613.
- /108/ C.A. Finch, Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol. Monograph, No. 30, London (1968).
- /109/ C.A. Finch, Polyvinyl Alcohol - Wiley, London (1973).
- /110/ H.K. Sverdrup, M.W. Johnson, R.H. Fleming, The Oceans, New York (1942).
- /111/ Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. 12, S. 667.
- /112/ S. Peter und D. Mittelstädt, Kolloid Z. und Z. Polymere, 251 (1973) S. 225-231.
- /113/ DOS Nr. 155.476 vom 15.12.1975.
- /114/ R. Zsigmondy, R. Heyer, Zeitschrift für anorg. Chemie 68 (1910) S. 175.
- /115/ R. Zsigmondy, Biochemische Zeitschrift 171 (1926) S. 198-203.
- /116/ R. Zsigmondy, W. Bachmann, Zeitschrift für anorg. Chemie 103 (1918) S. 119-128.
- /117/ DRP Nr. 329.117, Klasse 12d (1916).
- /118/ K.W. Bödekker, Chemiker-Zeitung 103, Jhg. (1979), Nr. 6, S. 221 ff.
- /119/ Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie, Vierte Auflage, Band II, Analytische Methoden, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1953, S. 422 ff.
- /120/ R. Stefan, persönliche Mitteilung (1977).

Lebenslauf

Name: Hjalmar-Ernest Sauer

geboren am: 30. Januar 1942

geboren in: Timisoara (Temeschburg) Rumänien

Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Schulen: 1948 - 1955 Deutsche Grundschule
in Temeschburg

Studium: 1955 - 1959 Deutsches Gymnasium
"Nikolaus Lenau" in
Temeschburg
Abschluß Abitur

1959 - 1964 Chemie-Ingenieurwesen an der
TH Temeschburg
Abschluß Diplom

Berufliche Tätigkeit: 1965 - 1969 Betriebsingenieur in der
Chemischen Fabrik Solventul
Temeschburg

Seit Januar 1970 in der BRD
März 1970 - Dezember 1972 Farbwerke Hoechst AG
Anwendungstechnische Abteilung ATA-TH

Seit Januar 1973 am Institut für Technische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg als wissen-
schaftlicher Mitarbeiter

Seit Juli 1975 bis heute wissenschaftlicher Assistent

